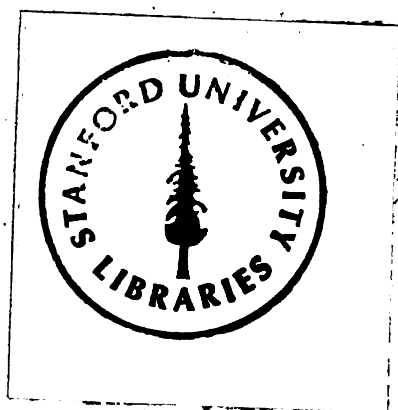



STANFORD UNIVERSITY
LIBRARY
Gift of
Estate of
Dr. Herman Knoche



Anleitung

zur

berg- und hüttenmännischen

Probierkunst.



Für Anfänger bearbeitet

von

Th. Bodemann

Bergprobierer zu Clausthal, auch Lehrer der Probierkunst und analytischen Chemie an der Königlichen Bergschule daselbst.



Mit drei Figurentafeln.

Clausthal 1845.

Verlag der Schweigerschen Buchhandlung.

W. A. J. Albert

Königlich Ha[illegible] [illegible]
zu Clausthal. [illegible]
[illegible]

Dr. [illegible]

[illegible]
[illegible]
[illegible]

Vorwort.

Dieses Buch ist veranlasst worden durch den Wunsch, bei der mir obliegenden Ertheilung des Unterrichts in der berg- und hüttenmännischen Probierkunst an der hiesigen Bergschule einen Leitfaden zu haben, welcher vorzugsweise auf das künftige praktische Bedürfnis des Schülers gerichtet ist.

Eine allgemeine Kenntnis der ersten Anfangsgründe der unorganischen Chemie und Mineralogie habe ich vorausgesetzt, dagegen absichtlich Alles weggelassen, was mir zweckmässiger der analytischen Chemie anzugehören schien.

Obgleich in diesem kleinen Buche eben keine grossen Beiträge zur Probierkunst vorkommen, so glaubte ich doch, dass dessen Abfassung nicht ohne Nutzen sein dürfte, da sich der Anfänger weder alle neuere Literatur anschaffen noch solche durchstudieren kann. Ich habe daher aus der vorhandenen,

theils gesammelten, theils in Journalen und einzelnen Schriften zerstreuten Literatur der Probierkunst dasjenige ausgewählt, was mir nach eigener Prüfung dem Zwecke am entsprechendsten zu sein schien und mit eigenen Erfahrungen und Bemerkungen verschmolzen hier mitgetheilt, so dass ich hoffen darf es werde auch denen diese Anleitung nicht unwillkommen sein, welche sich durch eine kurze Übersicht von dem jetzigen Stande der berg- und hüttenmännischen Probierkunst unterrichten wollen.

Clausthal, im April 1844.

Verbesserungen.

Pag.	14	Zeile	10	v. o.	stehe in der Tabelle 16 Loth statt 61 Loth.
„	25	„	20	v. o.	stehe enger statt enge.
„	63	„	7	v. o.	stehe Verstäuben statt Verdäuben.
„	76	„	35	v. o.	stehe Ablesen statt Ablösen.
„	122	„	14	v. u.	stehe Kohlentiegeln statt Tiegeln.
„	230	„	10	v. o.	stehe gefüllt statt gefällt.
„	277	„	7	v. u.	stehe Arsenikmetall statt Arsenikmittel.
„	314	„	1	v. o.	stehe sehr schwach statt schwach.
„	320	„	5	v. u.	stehe $As\,S^3$ statt $As\,S^3$.

Inhalt.

nter metallurgischer oder berg- und hüttenmännischer Probierkunst begreift man vorzugsweise die Kenntnis, so wie auch die Anwendung der Mittel und Wege, diejenigen Mineralien und Erzeugnisse, mit denen sich vorzüglich Bergbau und Hüttenbetrieb beschäftigen, in kürzester Zeit auf ihre Gehalte an solchen Körpern zu untersuchen, deren Vorhandensein ihre Gewinnung und Benutzung gewöhnlich veranlasst.

Der Inbegriff dieser Lehren wird auch wohl Dokimasie *) genannt.

Der Probierkunst verdankt die analytische Chemie zum Theil ihre erste Entstehung; beide sind aber jetzt getrennt und jede bildet eine selbständige Kunst und Wissenschaft, die in ihren Zwecken ganz wesentlich verschieden sind. Während die analytische Chemie keinen Aufwand an Zeit und den kostspieligsten Mitteln scheuen darf, um möglichst genau und wahr den Bestand eines Körpers zu ihren wissenschaftlichen Forschungen zu ermitteln, hat die Probierkunst, welche ihre Untersuchungen zu technischen Zwecken unternimmt, wesentlich auf den Aufwand an Zeit und Mitteln Rücksicht zu nehmen; sie opfert dieser Rücksicht in sehr vielen Fällen den höheren Grad von Genauigkeit und Wahrheit auf, welcher durch die Analyse zu erzielen steht. Die Analyse will ausserdem gewöhnlich die gesammten Bestandtheile eines Körpers quantitativ ermitteln, die dokimastische Probe hingegen nur die Menge eines oder einiger dieser Bestandtheile.

Fortwährendes Ziel bleibt es für die Probierkunst, die Menge dieser sie vorzugsweise interessierenden Bestandtheile mit derselben Schärfe und Wahrheit zu ermitteln, wie dieses von der

*) Abgeleitet von δοκιμάζειν, sehen ob etwas ächt sei, erproben, prüfen.

analytischen Chemie oder überhaupt nur geleistet werden kann; doch darf sie, wenn sie ihrem Zwecke, das tägliche Bedürfnis des Bergbaues und Hüttenbetriebes zu befriedigen, entsprechen soll, nicht Wochen oder gar Monate erfordern, ehe sie die Resultate einer Untersuchung liefert.

Bergbau und Hüttenkunde haben stets von den Forschungen und Resultaten, welche die Chemie gab, Gebrauch gemacht und Nutzen gezogen; die Lehren, welche zur Anstellung der Proben oder Untersuchungen die Chemie in den ältesten Zeiten bot, wurden sämmtlich in der Probierkunst angewendet. Die Chemie ist weiter fortgeschritten, die Wege und Mittel für Untersuchungen haben sich erstaunlich vermehrt und verbessert. Der Name Probierkunst würde noch jetzt den gesammten Umfang dieser Mittel und Wege bezeichnen können, wenn man nicht demjenigen Theile derselben, welcher vorzüglich wissenschaftlichen Forschungen gewidmet ist, den Namen analytische Chemie beigelegt hätte.

Bergbau und Hüttenkunde bedürfen der Hülfe sowohl der analytischen Chemie als der Probierkunst. Eine völlig scharfe Grenze zwischen diesen beiden Wissenschaften lässt sich nicht ziehen; es ist zwar wahr, dass die Probierkunst weit mehr den sogenannten trocknen Weg, d. h. die Behandlung im Feuer, die analytische Chemie mehr den nassen Weg, d. h. die Lösung in Säuren &c., benutzt; doch lässt sich dieses nicht füglich als Unterscheidung aufstellen. Die Probierkunst und die analytische Chemie bilden beide einen Theil der allgemeinen angewandten Chemie.

Nach den Regeln, die für qualitative Löthrohruntersuchungen gelten, müssen von dem Probierer nicht selten entweder Vorarbeiten mit dem Probiergute oder Nacharbeiten und Untersuchungen mit den ausgeschiedenen Körpern vorgenommen werden. Jeder Probierer muss sich daher hinlängliche Übung in diesen Untersuchungen erwerben, zu denen die nachfolgenden Werke Anweisung geben:

Berzelius, die Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Mineralogie; aus der Schwedischen Handschrift übersetzt von H. Rose. Nürnberg. 1821. 2te Auflage 1828.

F. v. Kobell, Tafeln zur Bestimmung der Mineralien mittelst einfacher chemischer Versuche auf trockenem und nassem Wege. München. 3te Auflage 1838.

C. F. Plattner, die Probierkunst mit dem Löthrohre. Leipzig 1835.

Löthrohruntersuchungen sind nun zwar keineswegs bei jeder Probe erforderlich, aber es können Zweifel über die allgemeine Beschaffenheit eines Probiergutes oder eines ausgeschiedenen Körpers entstehen, welche leicht durch das Löthrohr gehoben werden. Es ist in dem Nachfolgenden stets angenommen, dass in diesen Fällen das Löthrohr benutzt wird, und weder auf dessen Anwendung hingewiesen noch eine Anleitung dazu gegeben.

Der technische Zweck, für welchen die Anfertigung einer Probe verlangt wird, kann sehr verschieden sein; gewöhnlich probiert man, entweder um durch das Resultat der Probe den Werth eines Erzes, Materials &c., die Reinheit eines Metalles oder einer anderen Substanz kennen zu lernen, oder um eine tägliche Controle für den Hüttenbetrieb zu haben.

Den Ort, wo probiert wird, nennt man das Probierhaus oder Laboratorium, im Österreichischen auch wohl den Probiergaden.

Ob das beim Probieren angewandte Verfahren mit der Behandlung und Gewinnung im Grossen gleich ist, Ähnlichkeit hat oder nicht, ist im Allgemeinen für den Probierer gleichgültig.

Dagegen kann der Hüttenmann sehr viele seiner Operationen mit den ihm im Laboratorio zu Gebote stehenden Mitteln im Kleinen nachmachen, und hierdurch für die Wahl seiner Beschickungen und Zuschläge, für den möglichen Ergang und Erfolg seiner Arbeiten &c. sehr oft äusserst erwünschte Aufschlüsse erhalten. Auch zur Anstellung hüttenmännischer Vorversuche für neue Betriebswege eignen sich oft dergleichen Arbeiten. Sie sind für jeden Hüttenbetrieb sehr zu empfehlen; doch darf man bei den Schlüssen von den Resultaten derartiger Versuche im Kleinen auf die des grossen Betriebes nur mit äusserster Umsicht verfahren, da die stets vorhandenen verschiedenen Nebenverhältnisse die Resultate wesentlich verändern können. Der Hüttenmann muss bei Anstellung dieser Versuche geleitet werden durch die Kenntnis der allgemeinen Chemie, durch die Natur und Beschaffenheit der in der bestimmten Localität vor-

liegenden Erze und Materialien, so wie durch seine genaue Bekanntschaft mit den gesammten Mitteln und Wegen, welche die Probierkunst und Hüttenkunde bieten. Eine Anleitung zur Anstellung dieser Versuche ist daher im Allgemeinen nicht Gegenstand der Probierkunst, sondern letztere nur eine Hülfswissenschaft für diese Versuche.

Die eigentliche Literatur der Probierkunst beginnt mit Agricolas Schriften. Agricola ist keinesweges der Erfinder der dokimastischen Wege, deren Ursprung zum Theil eben so wenig nachgewiesen werden kann, wie die älteste Entstehung und Ausbildung der hüttenmännischen Operationen, aber er ist der erste Sammler und Erzähler derjenigen, welche damals bekannt waren. Er hat jedoch manchen Weg verbessert oder neue hinzugefügt. Er schrieb

G. Agricola de re metallica Libr. XII. Basil. 1546. Eine Deutsche Übersetzung erschien von E. Lehmann. Freiberg 1812.

Von den später erschienenen Schriften über Probierkunst verdienen vorzugsweise genannt zu werden:

Modestin Fachsens Probierbüchlein. 1567.

Lazarus Erker, Beschreibung aller führnehmsten mineralischen Erzt- und Bergwerksarten, wie dieselben auf alle Metalle probiert werden sollen. Frankf. a. M. 1629.

Diese beiden Werke enthalten schon viel noch heute Brauchbares.

David Beuther schrieb: Zwei rare chymische Traktaten, darinnen alle Geheimnisse der Probierkunst, derer Erze und Schmelzung derselben, Leipzig 1717, und zeigt sich darin als wissenschaftlich gebildeter Probierer.

Barba, Dozimasie oder Probier- und Schmelzkunst. Aus dem Französ. von Mathiä Godas. Wien 1749.

Johann Andreas Cramer, Anfangsgründe der Metallurgie. 3 Thle. Blankenb. u. Quedlinb. 1774. Ein für seine Zeit ganz ausgezeichnetes Werk.

Schlüter hat ebenfalls in seinem vollständigen Probierbuche, 1738, welches als Anhang zu seinem „Gründlichen Unterricht von Hüttenwerken“ erschien, sehr viel Gutes geliefert.

K. E. Gellert, Anfangsgründe der Probierkunst, als 2ter Theil dessen metallurgischer Chemie, worinnen verschiedene neue Arten zu probieren gezeigt werden. Leipzig 1755.

Gmelin, chemische Grundsätze der Probier- und Schmelzkunst, als Anhang zu dessen Grundsätzen der technischen Chemie. Halle 1786.

Das Buch zeichnet sich durch gute Anordnung und durch die in ihm entwickelte grosse Belesenheit des Verfassers aus.

Sage, Kunst Gold und Silber zu probieren. Reval 1782. (Nach Sage, l'art d'essayer l'or et l'argent. Paris 1780.)

Vauquelin, Handbuch der Probierkunst. Aus dem Französ. übersetzt von Wolf und mit Anmerkungen von M. H. Klaproth. Königsb. 1800. Es enthält gar nichts über Erzproben, sondern nur die Gold-, Platina-, Silber- und Kupferproben, in so weit solche namentlich für Münzen in Betracht kommen; aber es ist sehr ausgezeichnet und noch heute sehr brauchbar.

Lampadius hat, zerstreut in seinen hüttenmännischen Schriften und Abhandlungen, einzelne Beiträge zur Probierkunst geliefert.

Chemisches Handbuch für Probierer, Gold- und Silberarbeiter von Strathingh; aus dem Holländischen übersetzt von J. H. Schultes. Augsburg u. Leipzig. (Ohne Jahrszahl, in der v. Jenisch u. Stageschen Buchhandlung.)

Ch. F. Hollunder, Versuch einer Anleitung zur mineralurgischen Probierkunst auf trockenem Wege. Nürnberg 1826-27. Der erste Theil enthält eine ausführliche Zusammenstellung der Literatur der Probierkunst; der zweite Theil verdient noch jetzt studiert zu werden, wogegen der dritte Theil, ohne etwas Wesentliches zu leisten, nur einen ungestümen Drang nach Fortschritt und Verbesserung zeigt.

Fr. Joice, practische Anleitung zur chemischen Analytik und Probierkunst, oder Grundzüge der mineralogischen Chemie. Aus dem Engl. mit Anmerkungen von J. Waldauf v. Waldenstein. Wien 1827.

Karsten hat in der vierten Abtheilung (Bd. II. §. 381 &c.) seines Systems der Metallurgie, Berlin 1831, eine vorzügliche Beschreibung der beim Probieren zu befolgenden Wege gegeben und solche mit kritischen und erläuternden Bemerkungen vorgetragen.

Gay-Lussac, vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probieren. Aus dem Französ. übersetzt vom Prof. Dr. Jul. Liebig. Braunschweig 1833. Das Werk enthält den wichtigsten Fortschritt, den die Probierkunst in neuester Zeit gemacht hat.

Plattners schon oben angeführte Probierkunst mit dem Löthrohr enthält auch die Beschreibung der Mittel und Wege, Mineralien, Erze, Hüttenproducte &c. quantitativ auf Silber, Gold, Kupfer, Blei und Zinn zu untersuchen. — Diese Löthrohr-Probierkunst muss als ein besonderer, oft sehr nützlicher Zweig der Probierkunst angesehen werden; sie wurde erst durch Harkort und Plattner ins Leben gerufen.

Berthier hat in seinem Traité des essais par la voi sèche, Paris 1834, (mit eigenen Erfahrungen und Zusätzen vermehrt und übersetzt von C. Kersten unter dem Titel

Handbuch der metallurgisch-analytischen Chemie. Lpz. 1835), ein Werk geliefert, welches eifrig studiert zu werden verdient wegen

seines Reichthums an neuen Beiträgen und Fortschritten für die Probierkunst. Kersten hat den Werth des Buches durch seine Bearbeitung merklich erhöht. Besonderes Lob verdienen noch die literarischen Nachweisungen, welche derselbe über die einzelne Metalle betreffenden Abhandlungen gegeben hat.

Eine minder vorzügliche Übersetzung des Werks von Berthier erschien unter dem Titel

Handbuch der Probierkunst auf trockenem Wege von P. Berthier. Deutsch bearbeitet von C. Hartmann. Nürnberg 1834.

Die Probierkunst, ein unentbehrliches Handbuch für Münzwardeine, Gold- und Silberarbeiter, Gürtler, Gelbgiesser &c. Nach Chaudet l'art de l'essayeur Deutsch bearbeitet von Carl Hartmann. Weimar 1838. Ist zu empfehlen; es haben sich jedoch einzelne sinnentstellende Irrungen eingeschlichen.

A. Wehrle, Lehrbuch der Probier- und Hüttenkunde. Wien 1841. Es enthält gute Beschreibungen des gewöhnlichen Probierverfahrens und verdient gekannt und benutzt zu werden.

Für die Theile seiner Wissenschaft, welche sich der analytischen Chemie anschliessen, findet der Probierer die vollständigste Belehrung in

H. Rose, Handbuch der analytischen Chemie. 4te Aufl. Berl. 1838. und

Chemische Operationen und Geräthschaften nebst Erklärung chemischer Kunstwörter in alphabetischer Ordnung von Berzelius. Im Deutschen herausgegeben von Wöhler. Dresd. u. Lpz. 1841. (Bildet auch den 10ten Band des Lehrbuchs der Chemie von Berzelius, übersetzt von Wöhler. 3te Auflage.)

Zum Studium der Probierkunst ist die Kenntnis der allgemeinen unorganischen Chemie unerlässlich; gut ist es, ein Studium der analytischen Chemie und der Hüttenkunde damit zu verbinden. Besonders ist jedoch dem angehenden Probierer die Erwerbung einer sehr genauen und speciellen Kenntnis der chemischen Eigenschaften derjenigen einfachen Körper, welche ihn vorzugsweise interessieren, wie deren Verbindungen, zu empfehlen.

Die theoretische Kenntnis der Lehren der Probierkunst genügen allein nicht und der Anfänger muss sich fleissig in den verschiedenen Arbeiten üben, sorgfältig die Wirkung der verschiedenen zu Gebote stehenden Öfen, Flüsse &c. erforschen; und vor allem ist ihm eine bis ins kleinste Detail beobachtete Genauigkeit, Ordnung und Reinlichkeit zu empfehlen, weil nur hierdurch Zeitverlust und Irrthümer vermieden werden.

Erste Abtheilung.



Propädeutik

der

berg- und hüttenmännischen Probierkunst.



I. Waagen und Gewichte.

Ohne genaue Waagen und Gewichte und ohne richtigen Gebrauch derselben ist kein Probieren möglich, da durch sie in letzter Instanz über den eigentlichen Gehalt des Probierguts entschieden werden soll.

Die Drehungsaxe des Waagebalkens unterhalb des Schwerpunkts desselben gehen zu lassen, ist bei keiner Waage möglich, eben so wenig kann sie durch den Schwerpunkt gelegt werden. Die Drehungsaxe muss also oberhalb des Schwerpunktes liegen; je näher beide zusammenrücken, desto empfindlicher wird die Waage, weil dadurch bei gleichem Übergewichte der Ausschlag verstärkt wird. Bei übrigens gleichen Umständen ist auch die Länge der Waagebalken und eine lange Zunge ein Beförderungsmittel der Empfindlichkeit.

Bei Waagen, welche bei starker Belastung sehr empfindlich werden sollen, hat man wohl durchbrochene Waagebalken von der Form Fig. 1. gewählt, weil solche bei gleicher Metallmasse und Schwere weit weniger leicht Biegung durch die Belastung erleiden, als ein aus einem Stücke geformter Waagebalken.

Ferner müssen nun noch die Drehungsaxe des Waagebalkens (Aufhängepunkt) und die Suspensionspunkte für die Waagschalen genau in einer graden Linie liegen. Denn gesetzt, es liegen diese Suspensionspunkte A und B Fig. 2. unter dem Aufhängepunkte O, und C bezeichne den Schwerpunkt des unbelasteten Waagebalkens, so wird bei einer Belastung der Schwerpunkt immer tiefer unter O gerückt und dadurch die Waage immer träger werden.

mehreren Pfunden eingerichtet und mit verhältnismässiger Empfindlichkeit dient zu den Nässproben, Abwiegen des Salpeters und Weinsteins zum schwarzen Fluss, Schwefelantimonproben &c. und muss sich ihre Construction nach den am gewöhnlichsten vorkommenden speciellen Fällen richten. Letztere können auch sehr häufig noch eine 4te Waage verlangen.

Das Zimmer, in welchem die Waagen stehen, muss vor Luftzug geschützt sein, auch ist es für die Augen wenigstens unbequem, wenn Sonnenlicht die Waage trifft, ausserdem könnten dadurch bei ungleicher Erwärmung einzelner Theile der Kornwaage kleine Unrichtigkeiten entstehen.

Kein Körper darf während er noch heiss oder warm ist gewogen werden, weil durch den an jedem heissen Körper aufsteigenden Luftstrom das Gewicht leichter erscheint, als es wirklich ist. Eben so wenig darf man einen Körper aus einem kalten Raume sogleich in einem wärmeren auf die Waage bringen, weil sich dann Feuchtigkeit aus der Atmosphäre auf ihm niederschlägt, und ihn so schwerer erscheinen lässt, als er wirklich ist.

Dem angehenden Probierer ist die sorgsamste Behandlung der Waagen um so dringender zu empfehlen, da durch nachlässige Behandlung auch die beste Waage leicht verdorben wird. Jede gewaltsame Erschütterung derselben ist schädlich, namentlich aber sind sie vor Staub, Feuchtigkeit und noch mehr vor allen sauren Dämpfen zu schützen, da sie dadurch sicher rosten, ihr gutes Ansehen verlieren, besonders aber leicht unrichtig und fauler werden können.

Ein gleiches gilt von der Aufbewahrung der Gewichte.

Die Gewichte pflegen dieselbe Eintheilung zu haben, welche das Landesgewicht besitzt; sind aber stets in sehr verjüngtem Maasstabe angefertigt.

Die Substanz, aus welcher die Gewichtstücke hergestellt werden, ist mitunter ein reiner harter Quarz (Achat, Carneol &c.), am gewöhnlichsten aber bisher Silber gewesen. Messing eignet sich gar nicht für die Anfertigung genauer Gewichte, da es zu leicht rostet. Silber rostet nun zwar nicht, ist aber auch nicht recht passend, weil es leicht anläuft, schwärzlich (von Schwefel-

silber) wird. Am vorzüglichsten sind die in neuerer Zeit von Platin angefertigten Gewichte; nur müssen dann die leichteren Gewichtstücke aus sehr feinem Bleche hergestellt sein. Die letzten leichtesten Gewichtstücke sind aus einem Federkiele geschnitten.

Um sich von der Richtigkeit der Gewichtstücke zu überzeugen, muss auf einer völlig richtigen und empfindlichen Waage nicht nur die Haupteinheit mit den auf die andere Waagschale gelegten sämmtlichen entsprechenden Unterabtheilungen im Gleichgewichte sein, sondern auch jedes einzelne Stück der Unterabtheilung den sämmtlichen weiter abgetheilten entsprechenden Gewichtstücken genau die Waage halten.

In Hannover wird, wie in einem grossen Theile Deutschlands, *) der Centner Civilgewicht in 100 Pfunde, 1 Pfund in 32 Lothe, 1 Loth in 4 Quentchen und ein Quentchen in 4/4 abgetheilt. Für die Erzproben erhält nun das dabei zur Anwendung kommende Probiergewicht dieselbe Eintheilung; und man pflegt den Probiercentner ein Quentchen Civilgewicht schwer zu nehmen. Die kleinste Gewichtsgrösse, welche auf der Waage bestimmt wird, pflegt dann 1/4 oder 1/8 Loth zu sein.

Im Königreich Sachsen ist seit 1. Januar 1843 für die Erzproben das dortige neue Landesgewicht eingeführt, bei dem der Centner (= 50 Kilogramm schwer) in 100 Pfunde, 1 Pfund in 100 Pfundtheile, demnach 1 Centner in 10000 Pfundtheile eingethelt ist. Die Schwere des Probiercentners ist auf 3,750 Gramm = 0,750 Pfundtheile festgesetzt. Die kleinste Gewichtsgrösse, welche bei den Silbererzproben angegeben wird, ist auf 1/2 Pfundtheil festgesetzt und diese ist daher = 0,1875 Milligramm oder = 0,0000375 Pfundtheile des Landesgewichts schwer. Der Probiercentner zur Anstellung der Nässproben ist zu 75 Gramm = 15 Pfundtheilen schwer bestimmt und erfolgt das Auswiegen der Nässproben bis auf 1/2 Pfund, welches demnach = 0,0750 Pfundtheile des Landesgewichts schwer ist.

Für das Probieren der Münzen, des güldischen Silbers, Blicksilbers, Brandsilbers &c. ist in Deutschland das Markgewicht ein-

*) In Preussen werden 110 Pfund auf den Centner gerechnet.

Im Königreich Hannover hat seit Verordnung vom 30. Mai 1835 und durch das Gesetz vom 19. August 1836, wie auch im Herzogthum Braunschweig seit 1835 ein Pfund Landesgewicht mit dem Preussischen Gewichte eine genau gleiche Schwere. ½ Pfund dieses Gewichts ist die Mark für das Gold- und Silbergewicht.

Die Gewichte verschiedener Länder genau zu kennen ist für den Probierer unumgänglich nöthig, sobald er Vergleichungen oder Reductionen vornehmen will. Über diese verschiedenen Gewichte findet er Auskunft in

Salomons metrologischen Tafeln. Wien 1823.

Jäckel, neueste Europäische Münz-, Maass- und Gewichtskunde. 2 Bde. Wien 1828.

Aldefeld, die Maasse und Gewichte der Deutschen Zoll-Vereins-Staaten und vieler anderer Länder &c. Stuttgart u. Tübingen 1838.

J. C. Nelkenbrechers allgemeines Taschenbuch der Maass-, Gewichts- und Münzkunde, der Wechsel-, Geld- und Fondscourse &c. Herausgegeben von F. Wolf und mit neuen Münz-Tabellen versehen vom Haupt-Münz-Wardein H. C. Kandelhardt. 16te Auflage. Berlin 1842.

Christian und Friedrich Noback, vollständiges Taschenbuch der Münz-, Maass- und Gewichtsverhältnisse, der Staatspapiere &c. Leipzig 1844.

II. Erhitzungs- und Erwärmungs-Apparate.

A. Muffelöfen.

Sie stimmen alle darin überein, dass ein feuerfester gewölbter Raum mit ebenem Boden, die Muffel, in einem prismatischen, cylindrischen oder elliptischen Ofen ringsum erhitzt wird: ohne dass also der in dem Gewölbe zu erhitzende Körper mit dem Brennmateriale in unmittelbare Berührung kömmt. Das Gewölbe öffnet sich in der Vorderwand des Ofens, durch welche das in einem passenden Gefässe enthaltene Probiergut ein- und ausgetragen wird. Die Muffelöfen scheinen schon im 13. Jahrhundert bekannt gewesen zu sein, und haben seitdem mannigfache Verbesserungen und Abänderungen erfahren. Ihre Grösse und

Construction richtet sich theils nach der Temperatur, welche in ihnen hervorgebracht werden soll, und die nie höher geht, als dass Kupfer und Gold vollständig in dünnen Fluss gerathen; theils nach der Menge der Proben, welche gewöhnlich gleichzeitig angestellt werden sollen; theils nach dem zu verwendenden Brennmateriale; theils aber auch nach der in einer Gegend hergebrachten Gewohnheit.

Stets müssen die Muffelöfen unter einem feuersichern Rauchfange und Schornsteine oder Esse aufgestellt werden; weniger zur Vermehrung des Zuges, als zur sichern Ableitung der Flamme und heissen Gase.

Unabhängig von der Brauchbarkeit des Muffelofens an sich ist es, ob derselbe tragbar oder feststehend eingerichtet ist. Ein tragbarer oder transportabler Muffelofen war in älteren Zeiten stets aus Eisenblech gefertigt, welches nach innen mit angenieteten Federn versehen und mit einer Lage feuerfesten Thons (Lehms) oder ohne Federn mit feuerfesten Backsteinen ausgekleidet wird. Sie sind noch jetzt im Gebrauche; bisweilen ist das Eisenblech durch Gusseisenplatten ersetzt. In neuerer Zeit sind die tragbaren Muffelöfen wohl aus Thonplatten, welche durch eiserne Bänder zusammengehalten werden, construiert. Diese haben vor denen aus Eisenblech, obgleich sie weniger haltbar sind, den Vortheil der geringeren Kostbarkeit und den, dass die ausstrahlende Wärme den Probierer in geringerem Grade belästigt. Die Dauer dieser Öfen wird sehr erhöhet, wenn man die Thonplatten sorgfältig wartet und kleine etwa entstehende Sprünge und Risse mit feuerfestem Thone sogleich ausbessert. Die eisernen Bänder überdauern mehrere Thonplatten.

Die billigsten von allen Muffelöfen sind die feststehenden, wenn sie aus feuerfesten Backsteinen aufgemauert werden. Localumstände allein können die Zweckmässigkeit ihrer Wahl bedingen.

Man kann die für Holzkohlenfeuerung bestimmten Muffelöfen in solche mit Rost und in solche ohne Rost eintheilen. Die Roststäbe liegen einige Zoll unter dem Muffelboden, und unter dem Roste befindet sich dann ein besonderer Aschenfall;

hingegen bei den Öfen ohne Rost liegen glühende Kohlen und Asche zugleich auf dem Boden des Probierofens. Im Allgemeinen bemerkt man weit häufiger, dass Muffelöfen mit kleinen Dimensionen, namentlich für Münzanstalten &c., mit Rost und Aschenfall construiert sind; Muffelöfen mit grössern Dimensionen, die besonders zur Probierung von Erzen und Hüttenproducten bestimmt sind, haben weit seltener einen Rost.

Ein lebhafterer Zug, wohl auch eine etwas gleichförmigere Vertheilung der Hitze, wird durch den Rost bedingt; eine Erzielung von Kohlenersparung möchte nur relativ sein. In kleinen Öfen ohne Rost lässt sich nicht so gut und schnell die Hitze erzeugen, welche zur Anstellung der Proben erforderlich ist, als in grössern Öfen ohne Rost; bei grössern Öfen hingegen würde ein Rost die Hitze leicht höher steigern können, als man solche bedarf. Deshalb versieht man kleinere Öfen häufig mit einem Roste und setzt auch wohl auf den Ofen einen gewölbartigen Aufsatz (Dom oder Kuppel) mit einem Rohre zur Verstärkung des Zuges und dadurch der Hitze. In der Kuppel befindet sich dann eine Thüre zum Nachgeben der Kohlen. Nur wenn man in grossen Muffelöfen eine besonders hohe Temperatur, z. B. auf Blaufarbenwerken zur Schmelzung der Farbenglasproben, erzeugen will, hat man sie wohl mit einem Roste erbauet.

Die Muffeln sind fast stets aus feuerfestem Thone angefertigt und dann am zweckmässigsten der Muffelboden und das Gewölbe isoliert; einmal weil in einem Stücke gefertigte, besonders grössere Muffeln leichter springen und dann weil es sonst nicht zulässig ist, dass, wenn nur ein Theil schadhaft geworden ist, dieser allein ausgewechselt werden kann. Man gibt dem Gewölbe, da wo es auf dem Boden aufliegt, mehrere schmale Ausschnitte, um mehr Luft in die Muffel gelangen zu lassen. Zu gleichem Zwecke erhält die Hinterwand auch wohl noch einige kleine runde Öffnungen. Das Muffelblatt ruht auf zwei oder mehreren durch den Ofen gelegten Eisenstäben, welche ausgewechselt werden können.

In neuerer Zeit hat man für kleine Muffelöfen, welche blos zum Cupellieren bestimmt sind, die Muffeln aus Gusseisen fertigen lassen. Gewölbe und Boden sind dann in einem Stücke

und mit starken Wänden gegossen. Diese Muffeln haben den Vortheil, dass in ihnen die Hitze gleichförmiger bleibt und durch ein Hängenbleiben der Kohlen, Nachstokeln derselben &c. nicht so leicht Temperaturveränderungen eintreten. Sie haben im Gewölbe keine Seitenöffnungen, so dass die Luft nur von vorn durch das Mundloch zutreten kann; das Abtreiben geht daher in ihnen etwas jedoch kaum merklich langsamer. Die gusseisernen Muffeln widerstehen jedoch nicht sehr lange der Einwirkung der Luft und Hitze, obgleich sie bei weitem länger, als thönerne aushalten.

Muffelgewölbe mit unnöthiger Höhe veranlassen nur Brennmaterialverschwendung und deshalb ist eine frühere alte Art thurmförmig gewölbter Muffeln ganz ausser Gebrauch gekommen.

Die Kohlen, am besten Buchenholzkohlen, müssen in der Grösse des Ofens angemessenen Stücken angewandt werden, da sich grosse oder lange Stücke im Ofen sperren, leere Räume lassen und ein Niedersinken erschweren, wodurch der Ofen abgekühlt wird; zu kleine Stücke hemmen den Zug.

Die Fig. 5—8. zeigen einen transportabeln grossen Muffelofen ohne Rost, aus Eisenblech angefertigt. Fig. 5. gibt eine Ansicht desslben von vorn, Fig. 6. eine Seitenansicht, Fig. 7. einen Durchschnitt durch die Mitte des Ofens nach der Ebene a b Fig. 5. gelegt, Fig. 8. einen Grundriss nach der Ebene a b Fig. 7. In den Figuren bezeichnen dieselben Buchstaben dieselben Gegenstände. Der Ofen steht auf einem Träger p p, welcher durch die beiden Stäbe o o zusammengehalten wird. x x x sind Eisenstäbe, welche durch den Ofen gelegt werden und die Muffel tragen. l bezeichnet die Öffnung der Muffel in der Vorderwand des Ofens; vor dieser Öffnung liegt noch ein Eisenblech r, welches ebenfalls von den Stäben x x getragen wird und dazu dient, Gefässen einen Platz zu gewähren, welche eben in den Ofen gestellt oder aus ihm weggenommen sind. v v sind kleine Ausschnitte im Muffelgewölbe, um der Luft freiern Zutritt zu gewähren; v′ kleine runde Öffnungen in der Hinterseite der Muffel zu demselben Zwecke. Die Figuren zeigen, dass das Muffelblatt um eine Kleinigkeit grösser ist, als der

untere Grundriss des Muffelgewölbes. Mehr als das Gezeichnete andeutet darf jedoch diese Differenz nicht betragen, weil sonst der Zug des Ofens gehemmt werden würde. i ist eine Öffnung in der Vorderwand, theils um Luft zu den Kohlen über der Muffel treten lassen zu können, theils um zu beobachten, wie weit die Kohlen im Ofen niedergebrannt sind. Unter der Muffel liegt die Öffnung s, theils zum Zutritt der Luft, theils zur Entfernung der Asche bestimmt. Die Öffnungen i, l und s können durch Schieber von Eisenblech n n verschlossen werden. Auf den Ofen ist noch ein Trichter von Eisenblech f c h k gesetzt, dessen hauptsächlichste Wirkung in einer Vermehrung des Zuges besteht, der aber auch dazu dient, die Kohlensäule über der Muffel zu erhöhen, damit diese nur von bereits völlig glühenden Kohlen berührt werden kann. Dass die Federn deshalb an das Eisenblech genietet sind, damit sie den Thonüberzug, welchen die Fig. 7. deutlich zeigt, haftend machen, ist bereits oben angeführt. Die Maassen des Ofens gibt die Zeichnung genau an. Öfen dieser Construction wurden am Harz fast ganz allgemein für die Anstellung der Silber- und Bleiproben benutzt; gegenwärtig werden sie von den aus Thonplatten angefertigten Öfen verdrängt. — Einen solchen Ofen zeigt Fig. 9. in der Vorderansicht und Fig. 10. in einem seitlichen Durchschnitt nach der Ebene a b der Fig. 9. Die Buchstaben in den Fig. 9 und 10. bezeichnen dieselben Gegenstände, wie bei den Fig. 5—8. Der Ofen besteht aus einer Bodenplatte aus feuerfestem gebranntem Thone und ruht zunächst auf einer Eisenplatte und diese dann auf den Trägern p p. Die 4 Seitenwände des Ofens bestehen aus 4 einzelnen Platten, welche in eine Rinne in der Bodenplatte eingestellt sind. Das obere Stück d g f c ist nicht weiter in einzelne Theile getrennt. Es greift mit einem Falze in die Seitenwände ein. Alle durch die einzelnen Stücke, die sich mitunter beim Brennen im Thonbrennofen etwas gezogen haben, auf ihren Fugen etwa noch verbliebenen kleinen Ritzen werden genau mit frischem feuerfestem Thone ausgestrichen. Beim Zusammenschrauben der den Ofen umgebenden starken eisernen Bänder muss man sehr vorsichtig verfahren, damit die Thonplatten nicht dabei beschädigt werden. Eben so muss auch das

Anfeuern eines neuen Ofens mit einiger Vorsicht geschehen. Der aus Eisenblech gefertigte Kohlentrichter h k f o pflegt an der Vorderseite offen zu sein.

Einen Muffelofen zu Blei- und Silberproben mit Cokesfeuerung, wie er in Schlesien angewendet wird, zeigen die Figuren 11—14. Der Ofen ist aus Gusseisenplatten zusammengesetzt, welche mit feuerfesten Ziegeln h ausgefuttert sind. Fig. 11. zeigt eine Ansicht des Ofens von vorn; Fig. 14. einen horizontalen Durchschnitt. Fig. 12. einen seitlichen Durchschnitt nach B A Fig. 14. und Fig. 13. einen Querdurchschnitt nach C D Fig. 14. Gleiche Buchstaben bezeichnen in diesen Figuren dieselben Gegenstände; a ist der eigentliche Feuerungsraum; b sind Tragstangen für die Muffel und c Stützen, beide bestehen aus gebranntem Thone; d ist die Muffel und e deren Mundloch; f der Aschenheerd oder das Zugloch.

Einen Ofen mit gusseiserner Muffel, welcher nur zu Cupellationen (Feinproben, Münzproben &c.) bestimmt ist, zeigen die Fig. 15 und 16. Fig. 15. gibt eine Vorderansicht desselben, Fig. 16. einen seitlichen Durchschnitt. Er ist mit einem zwischen Muffel und Aschenfall liegenden Roste versehen. r bezeichnet die Roststäbe; x die eisernen Tragstäbe für die Muffel; n das vor der Muffel auf den Tragstäben liegende Blech; zu einem ähnlichen Zwecke wie dieses Blech n dienen die beiden Seitenbleche p p, welche in Charnieren beweglich sind und so aufgeklappt werden können, dass sie der Seitenwand parallel liegen, wenn sie nicht benützt werden sollen. Über der Muffel befinden sich in der Vorderwand des Ofens die beiden Öffnungen a und b. Die Muffelöffnung ist durch c bezeichnet. o ist die Öffnung, welche zum Aschenfalle führt; d eine Öffnung, welche die Luft unter den Rost treten lässt und auch die Einbringung eines Hakens zur Reinigung des Rostes gestattet. (Will man die Öffnung o als Zutrittsöffnung für die Luft benutzen, so kann man auch die Öffnung d über den Rost verlegen.) Die sämmtlichen Öffnungen a, b, c, d und o können, wie bei den übrigen Öfen mit Schiebern verschlossen werden; diese letztern sind der Deutlichkeit wegen auf der Zeichnung nicht mit angegeben. s s sind zwei Griffe, um durch solche den Ofen leicht

transportabel zu machen. Ein solcher Ofen kann nur mit Holzkohlen gefeuert werden. Er ist aus Eisenblech construiert und dieses nach innen beschlagen, mit einer durch angenietete Federn haltbar gemachten Thonlage. Der Ofenraum über der Muffel ist hoch genug, um einen Kohlentrichter entbehrlich zu machen. Fig. 17. zeigt die gusseiserne Muffel im Grundrisse. Sie ist an ihrem hinteren Theile in ihren Wänden stärker gegossen, um dadurch hier die Erhitzung noch gleichförmiger zu haben. Fig. 18. zeigt ein aus Schmiedeeisen gefertigtes Eisenstück in der Hälfte der natürlichen Grösse im Grundrisse, die Stärke desselben kömmt der Höhe der Capellen fast gleich. Man bedient sich dieser Eisenstücke, um solche mit ihrer ausgerundeten Seite gegen und vor die Capellen zu legen, damit solche nicht unmittelbar durch die in die Muffel eintretende kalte Luft berührt und zu sehr und ungleichförmig abgekühlt werden können.

Die ältern Muffelöfen auf den Freiberger Silberhütten sind unbeweglich aus Mauerziegeln aufgebauet und mit Lehm verstrichen; ganz gewöhnlich liegen auf demselben Heerde mehrere nebeneinander. Sie sind für Holzkohlenfeuerung eingerichtet. Kersten gibt ihre Dimensionen (Berthier metallurg. analytische Chemie Bd. I, Pag. 144.) an wie folgt: Die Länge der Freiberger Muffelöfen beträgt von der Vorwand bis an die Brandmauer oder Hinterwand 24 Zoll, exclus. der 3 Zoll starken Vorderwand; die untere Weite von einer Seitenwand zur andern ist 23 Zoll. Die Höhe vom Aschenheerd bis zur Neigung der Seitenwände ist = 14 Zoll und von da bis zum Aufgebemäuerchen sind 7 Zoll. Die ganze Höhe des Muffelofens beträgt daher 21 Zoll. Die obere Weite von einer Seitenwand zur andern beträgt 16 Zoll, folglich die Neigung von jeder Seite 3½ Zoll. Die Vorder- und Hinterwand ist vertical aufgeführt und letztere 4—6 Zoll höher als erstere. Die Entfernung vom Aschenheerde bis zum Muffelblatte ist 7 Zoll, incl. der Stärke des letzteren. Das Spur- und Aschenloch, welches zugleich der Hauptkanal für die Luft im Ofen ist, ist 6 Zoll hoch und 5 Zoll breit. Das Eintrage- oder Muffelloch — der Zugang zur Muffel — ist 5½ Zoll hoch und 4½ Zoll breit. Die Muffel in Form eines Kellergewölbes ist 21½ Zoll lang; die untere Weite oder der grösste Durchmesser

beträgt 13 Zoll, und wenn man auf diesem im Mittelpunkte eine senkrechte Linie bis an den Schluss des Gewölbes oder ins Mittel des Zirkels errichtet, so gibt dieselbe die Höhe von 5½ Zoll. Gewöhnlich werden in Freiberg 30 Stück Silberproben auf einmal angesotten, so dass 5 und 5 Scherben in eine Reihe kommen. Das Ganze eines solchen Muffelofens stellt in seinen äusseren Umrissen ein Rechteck vor, welches sich in eine abgestumpfte Pyramide endigt. Die ganze Höhe theilt man in 3 Theile, so dass ⅔ dem ersteren und ⅓ der letzteren zukommen.

Diese Muffelöfen, bei denen ich noch neben der erwähnten Hauptluftzuführung rechts und links derselben, in den unteren Ecken des Ofens, zwei kleinere Luftkanäle in Freiberg angebracht sah, entsprachen ihrem Zwecke völlig. Gegenwärtig sind jedoch (Jahrbuch für den Berg- und Hüttenmann auf das Jahr 1842. Pag. 1.), um die Holzkohlen zu ersparen, Muffelöfen für Steinkohlenfeuerung auf den Freiberger Hütten eingerichtet und zur Anstellung der Silber- und Gaarkupferproben eingeführt. Nach vergeblichen Vorversuchen, die Holzkohlen durch Cokes zu ersetzen, wurde diese Construction von Plattner angegeben und ist solche von ihm in dem angezogenen Jahrbuche bekannt gemacht, dem hier die nachfolgende Beschreibung entnommen ist.

Der Probierofen ist von gewöhnlichen gebrannten Mauerziegeln aufgeführt; einzelne Theile in seinem Innern, welche von der stärksten Hitze getroffen werden, bestehen jedoch aus feuerfestem gebranntem Thone, theils in der Form von Mauer- und Wölbziegeln, theils auch in anderer Form, wie aus der folgenden näheren Beschreibung hervorgehen wird.

Die Fig. 19. gibt einen Aufriss des Ofens; die Fig. 23. einen Grundriss (horizontalen Durchschnitt) nach der Ebene G H, Fig. 20. einen Durchschnitt nach der Linie C D des Grundrisses, Fig. 21. einen Durchschnitt nach A B des Grundrisses und Fig. 22. einen Durchschnitt nach E B des Grundrisses.

Die Muffel a Fig. 20, 21 und 22, welche mit ihrem Bodenblatte verbunden ist, und 30 Probierscherben fasst, ruhet hinten auf 3 Füsschen b b b Fig. 21, 22 und 23, von feuerfestem gebranntem Thone, von welchem das mittelste etwas länger ist, als die beiden andern, in der Mitte ruhet sie auf einem stark

gebrannten Tragsteine c, ebenfalls aus feuerfester Thonmasse und vorn mit ihrer ganzen Breite in einem Falz, welcher in diejenigen Ziegel eingehauen ist, welche die unterste Lage der Stirnmauer bilden. Sie hat nach der vordern Seite zu 1 Zoll Fall und das Bodenblatt derselben 12 Zoll Abstand von dem ebenfalls mit 1 Zoll Fall eingelegten Roste. (Dieser Abstand wurde für die Anwendung von Steinkohlen aus dem Plauenschen Grunde, welche durchschnittlich 13 Procent erdigen Rückstand geben, als der zweckmässigste gefunden.)

Die Muffel ist mit einem Gewölbe von feuerfesten Thonziegeln umgeben, welches von der Muffel überall 2 Zoll Abstand hat. Das Einwechseln einer neuen Muffel hat keine Schwierigkeiten; es dürfen nur die Ziegel, welche die Stirnmauer bilden, von oben herab einzeln weggenommen, und zum Wiederaufsetzen bei Seite gelegt werden. Die alte unbrauchbare Muffel wird dann herausgehoben und dafür eine neue hineingestellt, sobald der Tragstein und die Füsschen noch in gutem Zustande sind. Ist der Tragstein schadhaft geworden, so lässt sich dieser sehr leicht durch einen neuen ersetzen, weil man durch die beim Aufbau des Ofens gelassene Öffnung d Fig. 19, welche mit einem passenden Steine für gewöhnlich zugesetzt wird, mit der Hand bequem nach dem einen Ende des Tragsteins, wo selbiger durch einen eingeschobenen Stein und einen eisernen Keil so befestigt ist, dass er gespannt steht, gelangen, und nach Wegnahme der Befestigungstheile den Tragstein selbst vom Feuerungsraume aus leicht herausnehmen, an dessen Stelle einen neuen einlegen und diesen wieder befestigen kann. Eben so lassen sich auch die schadhaft gewordenen Füsschen, welche nur trocken eingelegt werden, sehr leicht mit neuen vertauschen.

Alle Flächen, auf welche die Muffel zu ruhen kommt, werden vor dem Einsetzen derselben mit ein wenig Knochenmehl überstreut, wodurch ein mögliches Anbacken des Muffelblattes an den Tragstein oder an die Füsschen verhindert wird. Entstehen beim Gebrauche des Probierofens kleine Risse im Muffelblatte, so werden diese mit nicht zu fein gepulverter, gebrannter Thonmasse ausgefüllt. Die Muffeln halten in einem solchen

Probierofen, sobald man gute Probierscherben hat, die beim Gebrauche zum Ansieden von Silberproben keine Risse oder Löcher bekommen, noch länger aus, als die in einem Probierofen mit Holzkohlenfeuerung, weil sie an mehreren Punkten unterstützt werden können und kein Brennmaterial zu tragen haben.

Zum Verschliessen der Muffelöffnung e Fig. 19 und 21. dient ein mit einem eisernen Henkel versehener Vorsetzstein Fig. 25. aus hart gebrannter Thonmasse, welcher mit einem eisernen Hebehaken Fig. 26, der mit einem hölzernen Heft versehen ist, bequem gehandhabt werden kann. (Über der Muffelöffnung befindet sich noch eine zweite sehr niedrige, aber etwas breite Öffnung f, welche blos dazu dient, die zum Trocknen der zu untersuchenden Probemehle erforderlichen Trockenbleche über der Muffel in kurzer Zeit bis zu einem gewissen Grade erwärmen zu können; für gewöhnlich wird sie aber mit einem passenden Vorsetzsteine Fig. 24 geschlossen.)

Der Rost, welcher, wie schon erwähnt wurde, mit demselben Falle eingelegt ist, wie die Muffel, besteht aus 6 gusseisernen Stäben, die aber etwa ½ Zoll aus einander liegen. (Bei bessern Steinkohlen würde man die Stäbe enge aneinander legen können.)

Als Decke des Kanals, welcher nach dem Feuerungsraume führt, dienen zwei neben einander liegende Platten, Fig. 21. g und g′ von feuerfestem gebranntem Thone, von welchen die breitere einen Theil des Simses ausmacht und die schmälere einen Theil der vorderen Brand- oder Stirnmauer trägt. Die eiserne Thüre h Fig. 19, welche bezeichneten Kanal verschliesst, ist an ihrer inneren Seite 1¼ Zoll dick mit Thon beschlagen, der durch eiserne Federn, die besonders angenietet sind, fest gehalten wird. Dieser Beschlag dient als Schutzmittel für die strahlende Wärme, welche sonst unmittelbar auf die eiserne Thüre wirken und dem Probierer beschwerlich fallen würde.

Die zum Verbrennen der auf dem Roste befindlichen Steinkohlen nöthige atmosphärische Luft tritt aus einem unter der Probierhaussohle sich hinziehenden Kanale i Fig. 19 und 21, der im Freien mündet, durch einen kleinen Seitenkanal k, der mit einem Schieber l mehr oder weniger verschlossen werden kann, in ein über der Thüre des Aschenfalls angebrachtes Kniestück

m von Eisenblech und durch dieses in die Mitte des Aschenfalles. Nach der Stärke des durch einen solchen Luftkanal hervorgebrachten Zuges, und nach dem Luftzuge in der Hauptesse des Probierlaboratoriums, richtet sich die Höhe der Probierofenmasse, welche durch das Gewölbe bis n, Fig. 21 und 22, 7 Zoll ins Quadrat und dann weiter rund 7 Zoll im Durchmesser aufzuführen, ihre vordere Seite aber durch eine eiserne Schiene o Fig. 19 und 21. zu unterstützen ist, damit die Stirnmauer beim Einwechseln einer neuen Muffel leicht weggenommen und wieder aufgesetzt werden kann.

Ist der Luftzug im Probierofen selbst nicht stark genug, so strömt bei geöffneter Muffel zu viel kalte Luft durch die Eintragsöffnung e ein und wirkt nachtheilig auf die Proben. Bei den Freiberger Hütten beträgt die Höhe der Ofenesse nur 3 Fuss 6 Zoll. Ein besonderer Luftkanal ist indessen nicht nöthig, sobald man die Probierofenesse unmittelbar in die Hauptesse des Probierlaboratoriums führen kann; erstere muss aber in diesem Falle eine Höhe von ungefähr 2½ — 3 Ellen besitzen. Bei Anwendung eines besondern Luftkanals bleibt die Thüre des Aschenfalls bis auf die in selbiger befindliche kleine Öffnung gewöhnlich verschlossen; in Ermangelung eines solchen Kanals muss sie aber eine grössere Öffnung haben, die, während der Ofen im Gange ist, offen erhalten wird.

Was die Feuerung anbetrifft, so geschieht bei den Freiberger Hütten das Anfeuern der Probieröfen ungefähr ½ Stunde lang mit Torf und die weitere Feuerung mit Steinkohlen von oben erwähnter Beschaffenheit. Die Flamme der Steinkohlen umspielt dabei die Muffel nach allen Seiten und tritt auch noch ungefähr ¾ Elle über die Esse hinaus. In Zeit von 2 Stunden ist die Muffel vollkommen heiss, so dass das Einsetzen von 30 Silberproben erfolgen kann. Während des Ansiedens und Verschlackens der Proben wird die Feuerung möglichst gleichmässig erhalten, nach dem Ausgiessen der Proben aber nicht eher wieder nachgeschüttet, als die ausgeschlagenen Werke auf die in der Muffel schon bereit stehenden Capellen gesetzt sind, damit letztere nicht zu heiss werden. (Vergleiche Proben auf Silber). Zum Vorlegen beim Ansieden und Abtreiben bedient man sich jedoch

noch der Holzkohlen, wie bei den früheren Probieröfen mit Holzkohlenfeuerung; der dazu nöthige Bedarf auf einen Tag wird beim Anfeuern des Ofens in der Muffel erst durchgeglüht und zum Gebrauche in einem Kästchen von Eisenblech bei Seite gesetzt.

In einem nach der beschriebenen Construction hergestellten Probierofen kann man nach Plattner, wenn es nöthig ist, einen stärkeren Hitzgrad hervorbringen, als in den früheren Freiberger Probieröfen mit Holzkohlenfeuerung und die Temperatur auch sehr bald herunterziehen, oder, wenn sie zu niedrig ist, erhöhen. Die Resultate der Proben, welche man in einem solchen Ofen erhält, sind dieselben, welche in einem Ofen mit Holzkohlenfeuerung erzielt werden.

B. Zugöfen zu Schmelzungen in Tiegeln. (Tiegelöfen, Windöfen.)

Im Allgemeinen besteht jeder Tiegelofen aus:

1. dem Aschenfalle, in welchen zugleich die Luft eintritt und zwar, wenn es angeht, aus einem möglichst tief und kalt gelegenen Orte, durch einen in den Aschenfall mündenden Kanal zugeführt. Der Aschenfall kann durch eine Thüre verschlossen werden und es ist gut, wenn mehrere kleinere verschliessbare Öffnungen in ihr angebracht sind, um den Luftzutritt regulieren zu können;

2. dem Roste, welcher aus Eisenstäben besteht, die zweckmässig so eingerichtet werden, dass jeder Roststab einzeln, etwa durch die Vorderwand des Ofens, weggenommen werden kann; der Rost scheidet den Aschenfall von dem unmittelbar darüber liegenden

3. Feuerraume, welcher zur Aufnahme der Tiegel und des Brennmaterials dient.

Ist der Tiegelofen aus Eisenblech construiert, so überdeckt den Feuerraum eine Kuppel (Dom), auf welche zur Verstärkung des Zuges und dadurch der Hitze eine oder mehrere nicht zu enge Röhren aus Eisenblech gesteckt werden; ist der Ofen aus mehr oder weniger feuerfesten Backsteinen erbauet, so wird der Feuerraum durch einen beweglichen Deckel (eine Eisenplatte, oder

in einen eisernen Rahmen eingefasste Thonsteine) geschlossen und aus dem oberen Theile des Feuerraums geht dann unter dem Deckel ein Kanál, der

4. sogenannte **Fuchs** ab, welcher die glühenden Gase in den seitwärts liegenden

5. **Schlot** oder die **Esse** führt.

Seltner wird bei einem gemauerten Tiegelofen auf die obere Mündung (die Gicht) des Feuerraums eine Kuppel von Eisenblech mit Rohr gestellt und dadurch Fuchs und Schlot ersetzt. Sollen die Tiegelöfen zu Proben auf darstellbaren Roheisengehalt oder zur Erzielung nach höherer Temperaturen dienen, so ist stets Fuchs und Schlot vorhanden. Sind die Tiegelöfen aus Eisenblech gebauet, so ist solches an der Innenseite mit eisernen angenieteten Federn versehen und wie bei den Muffelöfen mit feuerfestem Thon oder Lehm bekleidet. Jeder Muffelofen mit Rost kann nach Wegnahme der Muffel und Verschliessen der Öffnung für den Muffelhals (der Ein- und Austrageöffnung) als Tiegelofen benutzt werden, wenn man ihn mit Kuppel und Zugrohr versieht. Diese Einrichtung pflegt man jedoch nur da anzuwenden, wo wenig Proben, sowohl unter der Muffel als im Tiegelofen, anzustellen sind.

Die allgemeine Einrichtung eines Tiegelofens zeigt Fig. 28. Man macht sie bald rund, bald quadratisch. A ist der Aschenfall mit der Thüre c; B der eigentliche Feuerraum, zwischen beiden liegt der Rost a b. Auf diesen Rost werden die Tiegel, in welchen eine Schmelzung vorgenommen werden soll, gestellt. Der Feuerraum B kann durch die durch eine Leitkette bewegliche Thüre f geschlossen werden. C ist der Fuchs und D die Esse oder der Schlot. Der Tiegelofen muss so gestellt sein, dass die Gase, welche aus der Esse abziehen, gut abgeleitet werden und man bequem sowohl zum Aschenfalle als auch durch die Thüre zum Feuerungsraume gelangen kann.

Einen anderen runden Tiegelofen aus Eisenblech mit Dom und Zugrohr H zeigt Fig. 32. im Aufriss, und Fig. 33. gibt vom eigentlichen Ofen einen Durchschnitt; die Roststäbe p zeigen sich im Querschnitte. Er ist transportabel und wird von einem eisernen, mit Füssen versehenen Ringe getragen.

Die Tiegelöfen können mehrfach abweichend construiert sein; wesentlich bei ihnen ist, dass das Brennmaterial die Tiegel rings umgibt und die zum Verbrennen nöthige Luft durch einen natürlichen Luftzug zugeführt wird. Man wendet bei ihnen nur verkohltes Brennmaterial an.

Die Dimensionen der Tiegelöfen richten sich nun theils nach der zu erzeugenden Temperatur, theils nach dem zu verwendenden Brennmateriale, theils nach der Menge der gewöhnlich auf einmal anzufertigenden Proben.

Je höher der Schlot ist, um so höher steigt im Allgemeinen durch den bewirkten stärkeren Luftzug die Temperatur; je schwerer entzündlich das Brennmaterial ist, und je höher die Hitze gesteigert werden soll, um so tiefer muss der eigentliche Feuerraum (d. h. der Abstand zwischen Rost und Gicht) sein. Die Weite des Feuerraums wird durch die Menge und Grösse der aufzunehmenden Tiegel bestimmt. Man setzt, wo viele Proben anzufertigen sind, gern 12 und mehr Tiegel zugleich ein. Die Tiegel dürfen nicht näher nebeneinander gestellt werden, als dass zwischen allen das Brennmaterial in genügend grossen Stücken ungehindert niedersinken kann; auch zwischen Tiegeln und Ofenwand muss hierzu Raum bleiben.

Mit der Grösse des Feuerraums muss die Weite des Schlotes und des Fuchses, oder beim Gebrauche der Kuppel (des Doms) die Weite der Zugröhren im Verhältnisse stehen. Der Querschnitt des Schlotes wird nie grösser genommen, als die Hälfte des Querschnitts des Feuerraums beträgt; unter $\frac{1}{4}$ der Grösse des Querschnitts vom letzteren wird er wohl sehr selten oder nie gewählt, weil dann der Zug zu sehr geschwächt ist; dasselbe tritt ein, wenn Fuchs und Schlot zu weit sind.

Die Entfernung der Roststäbe von einander muss mit der schwerern Entzündlichkeit des Brennmaterials etwas grösser werden; sie muss am grössten sein bei Cokes, welche viel und leicht schmelzbare Asche geben, doch macht man sie nie so gross, dass noch nutzbare Stücke des Brennmaterials hindurchfallen können. Die Roststäbe werden dreiseitig construiert, und liegen mit einer Kante nach dem Aschenfalle zugekehrt. Je weiter der Feuerraum und je höher die Temperatur ist, um so

Freiberg zur Anstellung der Blei-, Schwarzkupfer-, Zinn- und Rohsteinproben. Er ist dem in Fig. 19—26. gezeichneten Muffelofen sehr ähnlich construiert und unterscheidet sich von ihm hauptsächlich nur dadurch, dass er keine Muffel enthält und oberhalb des Rostes andere Dimensionen hat.

Die Fig. 27. gibt einen der Fig. 21. entsprechenden Durchschnitt dieses Ofens zur Schmelzung in Tiegeln (Tuten). In einer Entfernung von 12 Zoll vom Roste nach oben liegt auf zwei, aus feuerfester Thonmasse gefertigten Tragsteinen a a, die von der einen Seite des Ofens eingelegt und befestigt werden, eine dergleichen Platte b, auf welcher 14 Stück Probiertuten Platz finden. Von dieser Platte haben die vier aus feuerfesten gebrannten Thonziegeln senkrecht aufgeführten Seitenmauern 2 Zoll Abstand. Der Raum, in welchem die Probiertuten zu stehen kommen, ist von der Thonplatte ab, bis an das flache aus feuerfesten Thonziegeln geschlossene Gewölbe c, durch welches eine Öffnung geht, die unmittelbar mit der Probierofenesse in Verbindung steht, so hoch, dass von den Deckeln der Probiertuten an, bis an dieses Gewölbe noch 2 Zoll frei bleiben. In der vordern oder Stirnmauer befindet sich eine Öffnung d, durch welche die Probiertuten eingesetzt und wieder herausgenommen werden, welche Öffnung aber während des Schmelzens der Proben durch einen gut passenden Vorsetzstein (ähnlich Fig. 25 und 24.), der mit einem Hebehaken Fig. 26. gehandhabt werden kann, verschlossen wird. Auch gestattet diese Öffnung die Herausnahme der unbrauchbar gewordenen Thonplatte, so wie das Einlegen einer neuen dergleichen Platte. Die Probieresse ist, da bei den Freiberger Hütten ein solcher Ofen ebenfalls mit einem Luftkanal in Verbindung steht, eben auch nicht höher und weiter, als bei dem Muffelofen zu Silberproben; sie muss aber höher aufgeführt werden, sobald kein tiefer liegender Luftkanal angebracht werden kann oder soll. Bei dieser Construction tritt die Flamme der Steinkohlen, welche auf dem Roste erzeugt wird, zwischen den vier Seitenmauern und der Thonplatte in den zur Aufnahme der Proben befindlichen Raum, so dass sie in demselben an allen Punkten einen und denselben Hitzegrad hervorbringt. Ist die Thonplatte mit Probiertuten besetzt, so

werden dieselben von der Flamme unmittelbar getroffen und können nach Frfordernis so stark erhitzt werden, dass die in denselben befindlichen Beschickungen für Blei-, Schwarzkupfer-, Zinn- oder Rohsteinproben vollkommen schmelzen und dieselben Resultate liefern, wie in einem gewöhnlichen Tiegelschmelzofen bei Holzkohlenfeuerung.

Was die Feuerung und die Zeit betrifft, wie lange dergleichen Proben im Ofen stehen bleiben müssen, so ist nach **Plattner** dabei Folgendes zu beobachten: Zuerst wird der Ofen mit Torf angefeuert und dann mit Steinkohlen die Hitze verstärkt, bis die Thonplatte und die Brandmauern eine mässige Rothglühhitze zeigen, wozu ungefähr 1¼ Stunde Zeit erforderlich ist. Gibt die zuletzt aufgeschüttete Portion Steinkohlen keine Flamme mehr, oder ist dieselbe nur noch so kurz, dass sie nicht mehr über die Thonplatte heraustritt, so kann das Einsetzen der Proben erfolgen. Nachdem die Proben eingesetzt sind und die Eintragsöffnung verschlossen worden ist, lässt man die Proben ungefähr 10 Minuten lang stehen, ohne Kohlen aufzuschütten. In dieser Zeit werden die Probiertuten nach und nach bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, und sind dann zur Ertragung eines stärkeren Feuers vorbereitet, so dass sie keine Risse bekommen und die Proben selbst nicht verunglücken. Nach Verlauf der angegebenen Zeit wird nun mit Steinkohlen stark gefeuert. Haben die Proben circa 1 Stunde im Ofen gestanden, so werden sie aus dem Ofen genommen und kann nun eine weitere Abtheilung Proben eingesetzt werden, zu deren Schmelzung man eine geringere Menge Steinkohlen zur Feuerung verbrauchen wird, da indessen der Ofen heisser geworden ist.

C. Destillieröfen.

Die Erhitzung der Retorten oder Röhren zu den Zink-, Quecksilber-, Arsenik-, Schwefelproben &c. kann in den Zugöfen zu Tiegelschmelzungen geschehen. Es ist dann zu diesem Zwecke zum Ein- und Ausbringen der Retorte oder Röhre in der Seitenwand des Ofens eine oder mehrere Öffnungen gelassen, welche geschlossen sind, wenn man in Tiegeln schmilzt. z. B. bei Fig. 28. kann der Theil der Ofenwand b d weggenommen werden. Auf den Rost werden dann ein oder mehrere Untersätze

gestellt und auf diese die Retorte oder Röhre so eingelegt, dass nur ihr Hals aus der Öffnung b d hervorragt; der übrige Theil der Öffnung wird dann vor dem Anschüren des Ofens vermauert. Gut ist es, wenn der Ofen wenigstens 2 Retorten oder Röhren, zur Probe und Gegenprobe, fassen kann. Man hat dahin zu sehen, dass der ganze Bauch der Retorte gleichmässig erhitzt wird und nicht etwa die obere Wölbung so schwach, dass sich hier Sublimate ansetzen können.

Der Zugofen muss so eingerichtet sein, dass er die für den Process nöthige Hitze leicht erzeugen lässt.

Wo viele Destillationsproben anzufertigen sind, hat man wohl besondere Destillieröfen erbauet. Fig. 29—31. zeigt den zu Idria für die Quecksilberproben angewandten Destillierofen, wie er von Wehrle (Bd. I, Pag. 24. seiner Probier- und Hüttenkunde) beschrieben wird. Fig. 29. zeigt diesen Ofen, welcher 26 Röhren fasst, von denen eine jede 100 Loth Civilgewicht des Probierguts aufzunehmen vermag, im Aufrisse, Fig. 30. gibt von ihm einen horizontalen und Fig. 31. einen verticalen Durchschnitt. Es bezeichnet: a den Heitzraum; b den Rost; c den Aschenfall; d das Gemäuer; e einen über dem Roste angebrachten Luftkanal; f das eiserne bewegliche Gewölbe; g in der Seitenmauer angebrachte Öffnungen; h die Fuchsöffnung; i die Essee; k Röhren zur Aufnahme des Probierguts; l das Gewölbe, auf welchem der Heerd ruhet, und m eine Kette, mittelst welcher das bewegliche Gewölbe abgehoben werden kann.

Destillieröfen gleicher oder ähnlicher Construction würden sich für Zink-, Arsenikproben &c. recht gut benutzen lassen, wenn, namentlich für Zinkproben, der Ofen eine genügend hohe Esse besitzt. Die Feuerung eines solchen Ofens geschieht mit unverkohltem Brennmateriale, Steinkohlen oder gedörrtem Holze.

Der Fig. 32. in der Vorderansicht und Fig. 33. im Durchschnitt gezeichnete Tiegelofen ist zugleich zu Destillationen eingerichtet. a b c d ist der eigentliche aus Eisenblech angefertigte und mit Thon beschlagene Ofen (Pag. 28); bei a b hat er einen starken Ring von Eisenblech, auf welchem die bewegliche Haube H mit Zugrohr ruht. Die Haube (Dom) hat eine Thür zum Nachgeben der Kohlen; auf das Zugrohr kann nach Erfordernis noch

ein zweites und drittes Rohr gesteckt werden, um höhere Hitze hervorzubringen. Der ganze Ofen ist mit Hülfe der Griffe r transportabel. Der Rost p besteht hier gewöhnlich nicht aus einzelnen Stäben, sondern ist aus Gusseisen in einem Stücke gegossen und ruhet mit seinem äussersten Ringe auf an den Ofen genieteten Trägern e e. Der Aschenfall kann durch eine Thür verschlossen werden, welche noch eine zweite kleinere enthält. Über dem Roste p befinden sich zwei eiserne Träger n n, welche durch die Vorderwand weggenommen werden können, wenn der Ofen zu Tiegelschmelzungen gebraucht werden soll; sie dienen zur Unterstützung der Retorte R. Der Retortenhals geht durch die im obern Ofentheile angebrachte Öffnung, welche durch die Thüre y verschlossen werden kann. Soll die Destillation oder sonst eine Glühung in einer Röhre vorgenommen werden, so kann man solche durch die beiden Öffnungen, welche durch die beiden kleineren Thüren x x verschliessbar sind, durch den Ofen hindurch legen. Eine für gewöhnlich gut verschlossene grössere Thüre B gestattet bei aufgesetzter Haube noch einen leichten Zugang zu dem Ofen oberhalb des Rostes.

Ein solcher Destillierofen kann auch zu Destillationen von Flüssigkeiten (Wasser, Säuren &c.) aus dem Sandbade gebraucht werden. Zu diesem Zwecke wird dann auf den Ofen Fig. 33. zunächst ein Ring von Eisenblech Fig. 34. aufgesetzt. Dieser Ring hat einen solchen Durchmesser, dass er genau auf den oberen Ring a b des Ofens passt und von diesem getragen wird. In ersteren Ring passt genau die Sandcapelle Fig. 35; i ist der zur Aufnahme des Retortenhalses bestimmte Ausschnitt, und k k k k sind runde Öffnungen, durch welche der Zug des Ofens bewirkt wird, welche durch Schieber verschliessbar sind und dadurch eine Vermehrung oder Verminderung der Hitze gestatten. Retorten, welche in dieser Sandcapelle erhitzt werden, destillieren mit grösserer Sicherheit, weil man die Regulierung der Hitze sowohl durch die Menge des Brennmaterials, als auch durch das Öffnen oder Schliessen dieser Zugöffnungen bewirken kann. Die Destillation wird noch beschleunigt, wenn man über die Retorte in der Sandcapelle noch einen schalenförmigen Helm von Eisenblech stellt, welcher mit dem Ringe

Fig. 34. gleichen Durchmesser hat, weil hierdurch die Abkühlung des oberen Retortengewölbes durch die Luft verhindert wird. Statt der Sandcapelle Fig. 35. kann man auch eine andere Sandcapelle mit flachem Boden (und auch grösserm Durchmesser) auf den Ring Fig. 34. stellen und solche zum Abdämpfen, Digeriren &c. benutzen.

In einzelnen Fällen, und wenn keine höhere Temperatur erfordert wird, kann aushülfsweise jeder Muffelofen als Destillierofen dienen. Nach weggenommener Muffel dient die Öffnung für den Muffelhals in der Vorderwand des Ofens als Öffnung für den Retortenhals; die übrige Öffnung wird dann leicht vermauert.

Zinkproben verlangen die höchste Hitze, eine höhere als ein Tiegelofen, der nur die zu Kupferproben erforderliche Temperatur erzeugt, gewährt. Ist man daher in der Wahl der Tiegel- und Destillieröfen beschränkt: so kann man die Retorte zu einer Zinkprobe wohl auf untergelegtem Untersatz in die Probieresse setzen; doch muss dann diese am besten die Gebläseluft durch mehrere Düsen zugeführt erhalten, weil sonst keine gleichförmige Erhitzung möglich ist und die Retorte leicht da, wo sie der einen Form gegenüber liegt, durchfressen wird. Man hat dann überhaupt den Wind nur mässig und mit geringster Pressung anzuwenden.

D. Probieresse und Gebläseöfen.

In ihnen steht die für den Probierer erforderliche höchste Temperatur zu erzeugen. Sie sind aus den gewöhnlichen Schmiedeessen entstanden und jede Schmiedeesse kann im Nothfalle für einzelne Proben benutzt werden, wenn man den Heerd durch einen Kranz oder eine Ummauerung bis etwas mehr als zur Höhe des Tiegels zum Zusammenhalten der Kohlen umgibt.

Die Probieresse besteht aus einem niedrigen, am besten runden Schachte, in dessen unteren Theil Gebläseluft durch eine, oder weit vortheilhafter durch mehrere Formen eingeleitet wird. Sie ist unter einen gut ziehenden Rauchfang zu bauen. Ein 4seitiger Schacht verursacht unnöthiges Verglimmen der Kohlen in den Ecken.

In den gewöhnlichen Fällen beträgt die innere Tiefe des

Heerdes (die Höhe des Schachtes) 15—22 Zoll und die Weite im Durchmesser 10—20 Zoll; doch wechseln beide Dimensionen nach vorhandener Windmenge, der Zahl und Grösse der Tiegel und der zu erzeugenden Temperatur; so wie auch nach dem Brennmateriale. Cokes verlangen das kräftigste Gebläse und lassen die höchste Hitze erreichen. Es können jedoch nur solche angewendet werden, die einen geringen Aschengehalt haben.

Mehr als 4 Tiegel pflegt man nicht in den Heerd zu setzen, und soll die unter den Umständen möglichst hohe Hitze gegeben werden: so wird in den dann mit geringer Weite construierten Schacht nur ein Tiegel eingesetzt.

Ein lederner Doppelblasebalg von etwas grösseren Dimensionen, als solche für die gewöhnlichen Schmiedeessen gebraucht werden, ist völlig genügend, da durch ihn eine Temperatur zu erreichen steht, in der die feuerfestesten Tiegel nicht mehr aushalten. Übrigens ist es völlig gleichgültig, auf welche Art die nöthige Windmenge mit der nöthigen Pressung erzeugt wird; doch hat man sehr dahin zu sehen, dass durch die Aufstellung des Gebläses im Laboratorio nur ein sonst entbehrlicher Raum in Anspruch genommen wird.

Die Formen liegen, wie auch die Düsen, wagerecht und so hoch, dass der Windstrom, in grader Richtung fortgehend, die Tiegel in der Höhe oder nur wenig unter derselben trifft, wo sich in ihnen die geschmolzene Masse (der Metallkönig) ansammeln soll. Man gibt den Formen einen solchen Abstand von der Sohle des Schachtes, welchen man für die passenden Tiegel als den höchsten ansehen muss, da man bei kleineren Tiegeln leichter durch Unterlagen die Entfernung der Formen vom Boden vermindern, als die Formen selbst tiefer legen kann.

Sind die Tiegel nicht mit einem Fusse versehen, so müssen sie auf feuerfeste Thonsteinunterlagen gestellt werden. Unterlage und Tiegel trennt man durch etwas aufgestreute Knochenasche, Sand oder Kohlenstaub (oder auch mehrfache Papierlage), um ein Zusammenhaften (Anbacken) zu verhindern. Der Raum dicht über dem Boden des Schachtes dient zur Ansammlung der Asche aus dem Brennmateriale.

Der innere Heerd des Probieresse wird aus, am besten

runden, feuerfesten Thonsteinen erbauet und zwar so unabhängig vom Rauhgemäuer, dass er leicht ohne letzteres zu beschädigen neu gebauet oder repariert werden kann. An der Vorderseite erhält der Heerd kein Rauhgemäuer, da er hier öfters zur Reinigung der Formen, zum Wegnehmen auf den Boden oder an den Wänden angeschmolzener Massen &c. aufgebrochen werden muss. Feuerfeste Sandsteine nimmt man nicht so gern zum Heerdmateriale, weil sie leichter Risse erhalten als gute Backsteine, und sie ausserdem durch das bei ihnen nöthige Behauen und Bemeisseln gewöhnlich theurer kommen. Die Backsteine müssen so genau glatt und nach der Chablone richtig gearbeitet sein, dass sie keinen oder nur sehr wenig frischen feuerfesten Thon als Bindemittel verlangen.

Die Gebläseluft, welche aus dem Gebläse zunächst in einen Sammelkasten (Regulator) geht, wird aus diesem durch eben so viele Röhrenleitungen und Düsen dem Heerde zugeführt, als dieser Formen hat. Jede Röhrenleitung kann noch mit einem Hahne (oder sehr genau passenden Schieber) versehen sein, um die Windmenge regulieren zu können. Vier gleichmässig im Umkreise des Heerdes vertheilte Formen und Düsen sind hinlänglich zur Erzeugung einer an allen Punkten des runden Heerdes gleichmässigen Erhitzung. Man hat bis 8 Düsen vorgeschlagen; eine solche Anzahl dürfte aber nur für die weitesten Heerde passen. Man lässt die gewöhnlich runden Formen nicht in den Heerd hinein vorragen und macht sie mit der Mauer gleich. Man gibt ihrer Öffnung (Maul) nicht unter 1/3 und nicht über 1 Zoll Durchmesser. Nie darf ein Tiegel unmittelbar vom Luftstrome getroffen werden, zwischen Formmaul und Tiegel muss sich stets eine einige Zoll starke Schicht des glühenden Brennmaterials befinden. Auch dürfen, werden mehrere Tiegel eingesetzt, solche nicht so nahe aneinander gestellt werden, dass zwischen ihnen kein Brennmaterial niedersinken kann. Cokes oder Kohlen müssen zu passender Grösse (zu etwa 1 1/2—3 Cubikzoll grossen Stücken) sehr gleichmässig zerkleint sein; auch ist der Heerd stets mit ihnen angefüllt zu erhalten. Nach dem Einstellen der Tiegel werden beim Füllen des Heerdes zunächst einige glühende Kohlen vor die Form gelegt und nun die Luft

nur sehr sparsam und mit längeren Unterbrechungen zugeblasen, so dass Kohlen und Tiegel erst sehr langsam durchglühen; später ist auch keine augenblickliche Unterbrechung des Gebläses zulässig. Die Pressung des Windes hat man dadurch zum Theil in der Gewalt, dass man den Balg mit mehr oder weniger Gewicht beschwert.

Man hat mehrfach Gebläseöfen von besonderer Construction zur Erzeugung der höchsten Hitzegrade angewendet, die aber sämmtlich in dieser Beziehung in ihrer Wirkung eine 4düsige gut eingerichtete Probieresse durchaus nicht übertreffen. Einer von ihnen, der Gebläseofen nach Sefström *), hat einen besonderen Ruf erhalten. Er ist zwar complicierter eingerichtet, als eine Probieresse, auch leichter öfteren Reparaturen unterworfen, hat aber den Vorzug, transportabel zu sein, und aus diesem Grunde möchte für manche Localität die Anwendung dieses Gebläseofens vorgezogen werden. Fig. 36. zeigt ihn im verticalen Durchschnitte, Fig. 37. im Grundrisse. Zwei concentrische, mit Böden versehene Cylinder sind unter sich und mit einer ringförmigen Platte so verbunden, dass ihr Abstand 3 Zoll beträgt. Man kann die Vorrichtung aus Gusseisenplatten oder starkem Eisenblech herstellen, jedenfalls aber müssen alle Verbindungen luftdicht sein. In den Raum zwischen dem äussern Cylinder A A und dem innern B B tritt durch die Leitung C die Gebläseluft ein und wird durch die 8 Öffnungen a a in den Schmelzraum im inneren Cylinder geleitet. Dieser ist mit einem Kranze feuerfester Steine D ausgesetzt. Die 8 Öffnungen haben an ihrer Mündung in den inneren Cylinder einen halben Zoll Durchmesser und werden am zweckmässigsten durch 8 konische Röhren von starkem Eisenblech gebildet, da sie dann leichter gereinigt werden können, als wären sie blos in den Backsteinen ausgespart. Der ganze Ofen wird in einen Heerd des Probierraums eingesetzt (oder eingemauert) und zwar so, dass er bedeckt werden kann, wenn man den Heerd auf andere Weise benutzen

*) Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff; Bd. XV, S. 612. Die angegebenen Maassen beziehen sich auf Schwedische Duodecimalzolle, von denen 74 = 70 Zoll Rheinl. 1 Fuss Rheinl. = 1,066 Calenberger Fuss.

will. Wesentlich ist es, dass das Brennmaterial eine ganz entsprechende gleichmässige Beschaffenheit hat. Sefström schreibt vor Fichtenkohlen zu zerkleinen und sie zunächst durch ein Sieb mit 1¼ □Zoll grossen Öffnungen fallen zu lassen, sodann alle Stücke als unbrauchbar auszusieben, welche ein zweites Sieb mit ⅝ □Zoll grossen Öffnungen (Maschen) durchfallen lässt. So vorgerichtete Kohlen setzen sich während des Blasens von selbst nieder und bedürfen keines Umrührens. Soll der Ofen gebraucht werden, so streuet man etwas Knochenasche auf den Boden, legt ein altes Stück eines feuerfesten Backsteins darauf und auf letzteres werden dann 1—4 Tiegel gestellt. Als Brennmaterial kann jede gute Holzkohle, selbst wenig Asche gebende Cokes benutzt werden. (Kersten gibt an, dass er durch Anwendung von erwärmter Gebläseluft eine noch grössere Wirkung dieses Ofens erhalten habe.)

Man hat wohl den Boden der Probieresse mit einem Roste versehen und lässt das Gebläse unter demselben in den darunter angelegten Aschenfall einmünden; bei übrigens gleichen Umständen liefern aber diese Öfen nicht ganz die Hitze, welche bei der gewöhnlichen Probieresse erreicht wird, und da aus dem Heerde nach jedesmaligem Gebrauche, der gewöhnlich nur einige Stunden anhält, die Asche leicht fortgeschafft werden kann, auch zur Erzeugung der höchsten Temperatur ohnehin keine viele Asche gebenden Cokes genommen werden dürfen, so ist diese Einrichtung keinesweges vorzüglicher. (Annehmbarer dagegen erscheint der Vorschlag, bei der gewöhnlichen Art der Windzuleitung statt der Sohle einen Rost über einen sonst geschlossenen Aschenfall zu legen, und dient der Rost dann allein, um Asche und Brennmaterial zu trennen.)

Für die Fälle jedoch, wo man auf die Erzeugung der höchsten in einer Probieresse zu gewinnenden Hitze verzichtet, kann ein Tiegelofen mit Gebläse sehr anwendbar sein, da sich in ihm noch eine Hitze erzeugen lässt, welche zur Anstellung der Proben auf ausbringbaren Roheisengehalt (aber nicht mehr zu Beschickungs- und Schmelzproben) völlig genügt. Eine Einrichtung dieser Art ist seit sehr langer Zeit (siehe Eisenhütten-Magazin von Toelle und Gärtner, 1791. Pag 29 und Pag. 177.) auf

einigen Harzer Eisenhütten zu den Proben auf Roheisen gebräuchlich und würde auch sehr gut für mehrere andere Proben, z. B. auf Schwarzkupfer, Zinn &c., passen. Fig. 38 und 39 zeigt die Einrichtung, wie sie jetzt auf einigen Harzer Eisenhütten benutzt wird. Fig 39. gibt einen Durchschnitt und Fig. 38. einen Grundriss. In einen grossen gusseisernen Topf tritt am Boden die Windleitung a ein. In 4 Zoll Entfernung vom Boden liegt auf angegossenen Trägern b b ein gusseiserner, mehrfach durchbrochener Rost c, auf welchen 12 Eisensteinsprobiertuten Platz finden können. Der Topf ist oberhalb des Rostes mit feuerfestem Thone oder Lehm bekleidet, welcher an vielfach aus den Topfwänden hervorstehenden angegossenen Stiften (oder Federn) haftet. Die Plätze x x x, auf welche die Tiegel gestellt werden müssen, sind, wie der Grundriss Fig. 38. zeigt, an ihrer Peripherie mit Öffnungen im Roste umgeben, welche $1\frac{1}{4}$ Zoll lang und $\frac{5}{12}$ Zoll breit sind, und um den Tiegel herum eine unterbrochene ringförmige Öffnung bilden. Ausserdem sind da im Roste, wohin kein Tiegel zu stehen kömmt, noch kleine durchbrochene Öffnungen von reichlich $\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser. Durch diese Öffnungen im Roste werden die Tiegel ziemlich gleichförmig erhitzt; dieses würde aber in noch höherem Grade erreicht werden, wenn man die Gebläseluft durch mehrere Öffnungen unter den Rost eintreten liesse. (Jetzt werden die Tiegel, welche an der Seite des Topfes stehen, in welcher der Wind eintritt, etwas weniger, als an der gegenüberstehenden Seite erhitzt, weil der Windstrom anfänglich seiner horizontalen Richtung, mit welcher er in den Aschenfall eintritt, folgt.) Im Topfe befindet sich noch die verschliessbare Öffnung r zum Wegnehmen der Asche. Die Roheisenproben pflegen nach 1 bis $\frac{5}{4}$ stündigem Gebläsewechsel gut geschmolzen zu sein.

Man kann jeden Tiegelofen, und danach auch einen bereits in einen Tiegelofen umgeänderten Muffelofen, als Gebläsetiegelofen benutzen, wenn man bei ihnen das Gebläse in den luftdicht verschlossenen Aschenfall unter den Rost leitet. Es wird dann der Schlot oder die Kuppel mit Rohr überflüssig. Das Benutzen eines Ofens zu so vielerlei Zwecken (das Benutzen als mehr oder weniger Universalofen) ist jedoch durchaus nicht zu

Art ins Sieden gebracht wird. (Am besten in gelindes Sieden, um unnöthiges Wasserverdampfen zu vermeiden.) Man kann dem Boden des Gefässes a b a auch eine flache Gestalt geben. Statt eine Flüssigkeit in der Schale c abzudampfen, kann man auch Filter &c. darin trocknen. Während des Gebrauches hat man danach zu sehen, dass das Wasser nie völlig aus a b a verdampft und muss nöthigenfalls neue Portionen hinzugiessen.

Von dem Wasserbade Fig. 41. gibt A eine Vorderansicht und B einen Durchschnitt nach der Linie a b in A. Die Einrichtung besteht aus zwei wasserdicht mit einander verbundenen (zusammengelötheten) Kästchen von Kupferblech. In dem inneren Kästchen c soll ein Raum zum Trocknen hergestellt werden, in dem die Temperatur constant 100°C bleibt. Dieses Kästchen ist an der Vorderseite mit einer Thüre versehen und sonst wasserdicht gearbeitet. In den Raum r r r zwischen den beiden Kästchen (der ausserdem noch eine Unterstützung für den hinteren Theil des Bodens des inneren Kästchens c enthält) wird bis etwas mehr, als zu ½ der Höhe Wasser gegossen, und nun der Boden des äusseren Kästchens auf eine passende Art so erwärmt, dass das Wasser ins Sieden kommt und darin bei mässigem Aufwallen verbleibt. Auf dem wasserdicht schliessenden Deckel des äusseren Kästchens sind zwei cylindrische Öffnungen, in deren eine ein Thermometer gestellt werden kann und in die andere eine gebogene Glasröhre, welche zur Entfernung des verdampfenden und sich theilweise wieder condensierenden Wassers dient.

Wird das Laboratorium durch einen Stubenofen mit Kochröhre erwärmt, so lässt sich ein solcher Kochofen sehr gut zu manchen Arbeiten (jedoch nicht zum Digerieren) benutzen, wenn man nur dafür sorgt, dass aus der Kochröhre ein besonderes Zugrohr (am kürzesten in die Luftcirkulation in den Ofen selbst) abgehet.

Die allgemein zweckmässigste Einrichtung zum Digerieren, Abdampfen und Trocknen besteht in einem Heerde, welcher mit einer oder mehreren gusseisernen Platten belegt ist und von ausserhalb des Zimmers, in dem er steht, geheizt wird, so dass dieses selbst von Kohlenstaub &c. völlig rein bleibt. Auf dieser

Platte, deren Temperatur man sowohl durch die Stärke des Zuges, als die Menge des Brennmaterials regulieren kann, werden nun die verschiedenen Arbeiten vorgenommen. Der Heerd steht im Zimmer unter einem besonderen gut ziehenden Schlote, der ringsum bis dicht auf die Platte hinabreicht und solche völlig umschliesst. Die Vorderseite des Schlotes, wenn nicht auch die beiden Nebenseiten, ist mit Glasfenstern versehen. Dieses sind entweder Aufschiebfenster oder Flügelfenster, in denen mehrere kleine Flügelfenster sich befinden. Durch diese Einrichtung ist der Probierer vor den Einwirkungen schädlicher Dämpfe geschützt und kann doch die Gefässe zu jeder Zeit im Auge behalten.

Weitere Nachweisungen über Einrichtungen dieser Art enthalten die Werke, welche eine Beschreibung der bei chemischen, namentlich analytischen Arbeiten vorkommenden Operationen liefern, namentlich:

Das bereits Pag. 6. angegebene Werk von Berzelius. Ferner

Faraday, chemische Manipulation oder das eigentlich Praktische der sichern Ausführung chemischer Arbeiten und Experimente. Aus dem Englischen. Weimar 1828.

(Vom Original ist kürzlich eine zweite verbesserte Auflage erschienen.)

Das Laboratorium; eine Sammlung von Abbildungen und Beschreibungen der besten und neuesten Apparate zum Behufe der practischen und physikalischen Chemie. Weimar, seit 1825 in einzelnen Heften erschienen.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten herausgegeben von Liebig und Poggendorff. Braunschweig 1836.

Das chemische Laboratorium der Ludwigs-Universität zu Giessen, dargestellt von Hoffmann, nebst einem Vorwort von Liebig. Heidelberg 1842.

III. Gefässe und übrige Geräthschaften.

A. Capellen.

Die Operation, durch welche der Probierer Gold und Silber von Blei (Wismuth) oder von fremden Metallen, welche durch

Blei bei Luftzutritt verschlackbar sind, abscheidet und reinigt, nennt man das Cupellieren und die Gefässe, in welchen man diese Scheidung bewirkt, Cupellen oder gewöhnlicher Capellen *). Sie haben eine halbkugelförmige Austiefung zur Aufnahme der Legierung. Fig. 43. zeigt eine Capelle im Durchschnitte. Die Capellen sollen das sich beim Cupellieren oder Abtreiben bildende reine oder mit fremden Metalloxyden verunreinigte flüssige Bleioxyd in ihre Poren einziehen lassen, dabei jedoch der metallischen Legierung jedes Eindringen unmöglich machen. Sie müssen daher bei einem gewissen Zusammenhange und mässiger Festigkeit einen angemessenen Grad von Porosität besitzen.

Aus der Natur des in ihnen vorzunehmenden Processes folgt ferner, dass die Capellen durch die Hitze bis zur angehenden Weissgluth gar nicht verändert (etwa rissig, merklich porösser oder fester) werden dürfen; sie dürfen keine Kohle enthalten oder einen organischen Körper, welcher beim Glühen Kohle absetzt; (die Capellenmasse darf daher nicht mit Bier oder einem Wasser, welches ein klebendes Bindemittel enthält, angefeuchtet gewesen sein); ferner dürfen sie beim Glühen wenig oder gar keine Gasarten entwickeln, auch nur höchst unbedeutend durch das einziehende Bleioxyd verändert werden, wenigstens keine Neigung haben, mit ihm eine chemische Verbindung einzugehen.

Die Materialien zu Capellen, welche diesen Bedingungen entsprechen und ausserdem zu mässigen Preisen zu erhalten stehen, sind vorzugsweise gut weiss gebrannte Knochen und völlig ausgelaugte Holzasche.

Die Knochen (Kälber- und Ochsen-, besonders aber Schaafs- und Pferdeknochen sollen die besten sein **) müssen völlig von

*) Da sie ihren Namen von dem Franz. coupes, welches flache Schalen bedeutet, haben: so ist danach Cupellen wohl richtiger, aber nicht gebräuchlicher.

**) In die Zusammensetzung des Knochens gehen zwei Hauptbestandtheile ein, der organische Theil oder der Knochenknorpel (33—50 Procent des Gewichts) und der unorganische Theil oder die Knochenerde. Die letztere besteht hauptsächlich aus phosphorsaurer ($8 CaO + 3 P_2 O_5$) und

aller animalischen Substanz durch Verkohlung und Verbrennung derselben befreiet werden. Um dieses zu erleichtern, ist es daher sehr gut, die Knochen vor dem Brennen wiederholt mit Wasser auszukochen, bis alle leimgebenden Theile hierdurch weggelöset sind; oder man benutzt am zweckmässigsten die Knochen, aus denen z. B. in Leimfabriken oder Papiermühlen der Leim bereits ausgekocht ist.

Sollte nun ein einmaliges Brennen zur Entfernung aller Kohle nicht genügt haben, so muss man die Knochen zerstampfen, Stücke daraus formen, diese trocknen und nochmals brennen. (Werden aus Knochenasche gefertigte Capellen nach dem Gebrauche weisser, so waren die Knochen nicht gut gebrannt.) Man hat sich jedoch vor einem Brennen der Knochen in zu hoher Hitze (Weissgluth) zu hüten. War die Hitze so stark, dass die Knochen auf dem Bruche glatt und glasig erscheinen und die Feuchtigkeit nicht mehr wie ein Schwamm einsaugen, wenn man sie mit dem nassen Finger berührt: so sind die Knochen zu guten Capellen unbrauchbar.

Erscheinen nun die Knochen durchgängig weiss, so werden sie sehr fein gepulvert, gesiebt und am besten mit kochendem Flusswasser einige Male ausgewässert (und abgeschäumt) bis alle löslichen Theile entfernt sind. Bei diesem Auswässern schlämmt man nun zugleich die feinsten Knochentheilchen, welche am längsten suspendiert bleiben, ab oder seihet sie auch wohl durch feine Leinewand ab und lässt sie dann sich besonders absetzen. Dieser Absatz, die sogenannte Kläre, wird dann,

kohlensaurer Kalkerde in ungleichen relativen Verhältnissen bei verschiedenen Thierarten, und gemengt mit kleinen, ebenfalls veränderlichen Quantitäten von phosphorsaurer Talkerde und Fluorcalcium. (Berzelius fand bei Ochsenknochen 57 phosphors. Kalkerde auf 3,8 kohlensaure Kalkerde, Barros beim Schaaf 80,0 phosphors. Kalkerde auf 19,3 kohlens. Kalkerde). Werden die Knochen weiss gebrannt, so enthält der erdige Rückstand nun auch Substanzen, welche vorher nicht in den Knochen waren, wie z. B. schwefelsaures Natron, gebildet aus dem Schwefelgehalte des Knorpels, und kohlensaures Alkali, ebenfalls aus dem Knorpel herrührend. Dagegen hat der grösste Theil des Kalkes seine Kohlensäure verloren.

wie auch das Knochenmehl, für sich abgesondert getrocknet und später für den inneren feinen Überzug der Capellen benutzt.

Das Korn der zu den Capellen zu verwendenden Knochenasche kann dem Korne eines groben Waizenmehls gleich kommen. Ist das Korn zu grob, so blicken die Proben zwar früher, allein es wird auch sich silberreichere Glätte in die Poren einziehen und dadurch ein Ausfall am Silberkorne entstehen. Ist das Korn zu fein, so reissen die Capellen leicht; jedenfalls zieht das letzte Blei- und Kupferoxyd zu schwer in die Capelle und das ganze Abtreiben geht zu langsam, auch muss die Temperatur höher, als sonst erforderlich ist, gehalten werden. Zu lockere Capellen sind jedoch ein weit grösserer Fehler, als zu dichte Capellen.

Von den Holzaschensorten, welche man für die Capellen anwendet, zieht man die Buchenholzasche allen übrigen Holzaschen vor, und dieser Vorzug scheint durch einen grösseren Gehalt an phosphorsauren Salzen in dieser Asche begründet zu sein *). Die Asche wird zunächst sorgsam durch Absieben von allen etwaigen Kohlenresten möglichst befreiet, und hierauf mit Wasser ganz vollständig ausgelauget. Sollten wie gewöhnlich noch kleine Kohlenreste in der Asche verblieben sein, so formt man Ballen aus ihr und glühet sie bei Luftzutritt so lange aus bis alle Kohlentheilchen vollständig verbrannt sind.

Statt der reinen Holzasche benutzt man auch wohl auf Silberhütten, weniger in Münzwerkstätten, die von den Seifensiedern erhaltenen Aschenrückstände, welche von diesen vor dem Auslaugen mit Ätzkalk vermengt sind. Namentlich wählen die

*) Nach Hertwig enthält in 100 Theilen

	die Buchenholzasche:	die Tannenholzasche:
Kohlensaures Kali	11,72	11,30
Kohlensaures Natron	12,37	7,42
Schwefelsaures Kali	3,49	—
Kohlensaure Kalkerde	49,54	50,94
Bittererde	7,74	5,60
Phosphorsaurer Kalk	3,32	3,43
Phosphorsaure Bittererd	2,92	2,90
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,76	1,04
Phosphorsaure Thonerde	1,51	1,75
Phosphors. Manganoxydul	1,59	—
Kieselerde	2,46	13,37

Berthier fand bei seinen Aschen-Analysen:

Hütten dann solche Asche, welche bereits einmal im Treibofen als Heerd gedient hat, und noch frei von Bleiglätte geblieben ist, weil diese allen Kohlengehalt verloren zu haben pflegt.

	Weissbuchenholz	Weissbuchenholzkohle	Rothbuchenholzkohle	Eichenholz	Lindenholz	Erlenholz	Tannenholz		Fichtenkohle	Holz von Quercus alba	Holz der Steineiche	Birkenholz	Kastanienbaumholz	Wallnussbaumholz	Holz des weissen Maulbeerbaums	
Prozent d. Asche		2,65	3,00	2,50	5,00			0,83	1,24			1,00		1,57	1,60	
100 Asche halten in Wasser lösliche Theile	18,9	17,2	17,60	12,0	10,8	18,8	25,7	50,0	13,6	7,5		16,0	14,6	15,4	15,0	25,0
nicht lösliche	81,1	78,9	82,0	88,0	89,2	81,2	74,3	50,0	86,4	92,5		84,0	85,4	84,6	85,0	75,0
100 lösliche Theile halten																
Kohlensäure		24,60	22,4	24,0	27,42	6,6	30,2	13,5	20,75			17,0	18,75	20,2		23,0
Schwefelsäure		7,25	7,3	8,1	7,53	0,3	3,1	6,9	12,00			2,3	8,75	5,1		8,3
[illegible]		4,61	5,2	0,1	1,80		0,3	0	6,63			0,2	0,50	0,5		4,0
Kieselerde		1,00	1,0	0,2	1,61		1,0	2,0	1,33			1,0	2,75	0,5		
Kali		50,65	64,1	67,6	60,64		65,4	28,2	31,66			79,5	69,25	73,2		5,20
Natron		12,10						41,5	15,33							11,5
Wasser								7,9								
100 nicht lösliche Theile halten																
Kohlensäure	33,2	29,20	32,9	39,6	39,8	31,0	23,0	21,5	36,0	41,4	35,81	31,0	30,60	37,0	27,1	42,0
Phosphorsäure	10,0	8,80	5,7	0,8	2,8	7,7	4,2	1,8	1,0	3,0	2,81	4,3	1,81	4,8	11,6	1,8
Kieselerde	5,8	3,90	5,8	3,8	2,0	5,0	8,0	13,0	4,6	3,3	5,05	5,5	8,45	4,2	7,7	2,9
[illegible]	38,6	42,70	42,6	54,8	51,8	50,2	39,8	27,2	42,3	50,3	48,34	52,2	51,10	42,4	46,7	46,1
Bittererde	7,8	6,95	7,0	0,6	2,2	2,5	4,4	8,7	10,5	1,0	2,40	3,0	3,80	4.4	5,2	4,6
Eisenoxyd	1,4	0,10	1,5		0,1	3,6	14,1	22,3	0,1	1,0	4,78	0,5	3,50	4,0	0,3	0,5
Manganoxyd	3,4	6,95	4,5		0,6		6,0	5,5	0,4			3,5			0,5	1,3
[illegible]		1,40							4,8							

de Saussure fand in 100 Theilen Asche der Fichte:

	a.	b.	c.
Kohlensaures Kali	3,60	7,36	15
Schwefel- und salzsaures Kali	4,24	12,63	
Kohlensauren Kalk	46,34	51,19	63
Kohlensaure Bittererde	6,77		
Alaunerde	14,86	11,95	16
Kieselerde	13,49	6,87	
Eisen- und Manganoxyd	10,52	10,00	3
	99,82	100,00	97

de Saussure fand ferner:

Man wendet nun sowohl die Knochenasche als auch die Holzasche, jede für sich allein, oder auch in verschiedenen abweichenden Verhältnissen mit einander gemengt zu den Capellen an. Aus beiden Materialien stehen am leichtesten gute Capellen zu erzielen. Holzasche ist ein schlechterer Wärmeleiter als Knochenasche und kühlen daher Capellen aus ersterer nicht so schnell ab als aus letzterer gefertigte. Man hat jedoch auch noch andere Substanzen als Capellenmasse benutzt, namentlich Kalkmergel, gebrannten Kalk und Thon; die letzten beiden Körper jedoch nie allein, sondern stets mit Knochenasche oder Holzasche gemengt. Der Kalkmergel ist theils für sich, theils mit Holzasche oder Knochenasche vermengt benutzt. Man hat auch wohl eine Mengung von Schwerspath und Thon zu den Capellen in Vorschlag gebracht.

Aus diesen Substanzen geformte Capellen können nun wohl völlig gut und untadelhaft gerathen; im Allgemeinen aber erhalten die Capellen durch einen grossen Zusatz von Mergel und Thon beim Abwärmen und Gebrauche leicht Risse, und werden zu dicht und fest. Ein grosser Zusatz von Kalk dagegen macht

Namen	Asche von 1000 Theilen der trocknen Substanz	100 Theile Asche enthalten:					100 Theile Asche geben an Wasser lösliche Salze ab
		Alkalien u. Salze mit alkalischer Basis	Phosphorsauren Kalk und Bittererde	Metalloxyde (Eisen und Mangan)	Kohlensaure Erden	Kieselerde	
Eichbaum, Astholz geschält . . .	4	58,58	28,5	1,0	12,25	0,12	26,0
— Holz . .	2	59,25	4,5	2,25	32,0	2,0	38,6
Stamm des Pappelbaums	8	50,3	16,75	1,5	27,0	3,3	26,0
Geschälte Zweige des Haselnusstrauchs .	5	28,0	12,0	2,0	36,0	22,0	24,5
Holz der Weissbuche (*Carpinus betulus.*)	6	48,63	23,0	2,25	26,0	0,12	22,0

Diese ausgedehnten Angaben werden noch in dem spätern Abschnitte über die dokimastische Untersuchung der Brennmaterialien von Nutzen sein.

sie leicht zu locker, so dass ein grösserer Silberverlust beim Abtreiben entsteht.

Welche Masse man nun auch für die Capellen wählen mag: so gibt man doch stets der halbkugelförmigen Vertiefung derselben, welche zur Aufnahme der Bleilegierung bestimmt ist, sogleich bei der Anfertigung eine Lage von sehr feiner Knochenasche (von der oben erwähnten Kläre) als Überzug. Dieser Überzug haftet am festesten, wenn die Capellenmasse aus Knochen- oder Holzasche besteht und blättert sich am leichtesten von Mergel und Thon ab, wodurch dann die Capelle unbrauchbar wird. Nur wenn die Capellen aus Knochenasche allein gefertigt werden und solche schon äusserst zart ist, könnte man das Weglassen dieses Überzugs vielleicht gestatten und sich mit einem leichten Aufstäuben trockner Knochenasche begnügen. Zweck dieses Überzuges ist, in gewisser Art wie ein Filter zu wirken.

Für die Anfertigung der Capellen wird nun die Knochenasche oder das sonstige Material ganz gleichmässig so weit mit Wasser angefeuchtet, dass es zwar zusammenbackt, aber die Hand nicht feucht macht. Die Capelle erhält ihre Gestalt durch eine aus 2 Theilen bestehende Form Fig. 42, welche gewöhnlich aus Messing gearbeitet und sehr glatt abgedrehet ist. Den einen Theil dieser Form, die Nonne, e o g c d h r f zeigt die Fig. 42. im Durchschnitt. Es ist ein cylindrischer oder konischer Ring, dessen oberer innerer Durchmesser o r um etwas grösser ist, als der untere c d. Der zweite Theil der Form, der Mönch, besteht zunächst in einer Scheibe o a b r, welche an der unteren Seite mit einer halbkugelförmigen Erhöhung versehen ist; nach der andern Seite verläuft die Scheibe in einen Stiel, dessen Kopf s oben glatt und Schläge eines Hammers zu empfangen bestimmt ist. Werden Nonne und Mönch nun zusammen auf eine ebene Unterlage gestellt: so bleibt zwischen ihnen ein leerer Raum a c d b, welcher genau die Gestalt hat, welche die Capelle erhalten soll. Die Scheibe hat einen oberen grösseren Durchmesser o r und einen unteren kleineren a b, wodurch verhindert wird, dass sie tiefer in die Nonne eingedrückt werden kann, als die Zeichnung angibt.

Die Nonne wird nun auf eine solide ebene Unterlage gestellt, — auf welche man vorher etwas trockene Capellenmasse gestreuet hat, — und durch einen leichten Druck des Daumens mit dem Materiale für die Capellen angefüllt. Man streicht sodann, über ihren Rand e f mit einem Messer hinfahrend, alles Überflüssige glatt weg. Jetzt trägt man auf die Oberfläche die Kläre zur Bildung des Überzuges in genügend starker Lage auf. Die Kläre darf entweder gar nicht, oder nur unbedeutend feucht sein, weil sich sonst der Mönch nicht wieder ablösen würde, ohne eine beschädigte oder weniger glatte Oberfläche zurückzulassen. Hierauf stellt man den Mönch genau senkrecht so in die Mitte auf die Nonne, dass beider Axen zusammenfallen, und treibt ihn durch senkrecht auf den Kopf s desselben geführte nicht zu starke Schläge mit einem hölzernen Hammer bis zu der angegebenen Grenze ein. Nachdem behutsam, durch eine drehende Bewegung, der Mönch wieder weggehoben ist, dreht man auch die Nonne etwas auf ihrer Unterlage, um von letzterer die Capellenmasse leicht abzulösen, hebt die Nonne in die Höhe und schiebt dann durch einen leichten Fingerdruck die Capelle aus ihr hervor. Nur bei sehr grossen Capellen wird es nöthig, der Nonne ein bewegliches messingenes Bodenstück zu geben, welches dann unten in ihre Öffnung passt, und mit der fertigen Capelle zugleich hervorgedrückt wird. Sind Mönch und Nonne feucht geworden, so werden sie vor einem weiteren Gebrauche abgetrocknet.

Ausser durch die Feinheit des Korns, hat man durch ein geringeres oder stärkeres Anfeuchten der Masse, durch mehr oder minder festes Eindrücken derselben beim Einfüllen in die Nonne, so wie durch die Art der Hammerschläge und die Grösse des Abstandes von o und a, (= r und b), den Grad der Porosität der Capellen in der Gewalt. Zu poröse Capellen zerbröckeln, wenn sie nach dem Trocknen mit der Kluft &c. gehandhabt werden, zu feste dagegen lassen sich dann nicht gut mehr mit den Fingern zerdrücken.

Die Herstellung gleichförmiger Capellen wird sehr erleichtert, wenn man den Mönch nicht mit dem Hammer, sondern durch eine maschinelle Vorrichtung eintreibt. Hierzu kann sehr

zweckmässig ein für Münzanlagen schon unbrauchbar gewordener Durchschnitt für kleinere Münzstücke dienen. Man ist dann sicher, den Mönch stets genau senkrecht in die Mitte der Nonne und mit gleichmässigem Drucke einzutreiben.

Der angehende Probierer darf um so weniger versäumen, sich praktisch genau über die Anfertigung der Capellen zu instruieren, weil es nicht möglich ist, ohne völlig gute Capellen eine richtige Gold- oder Silberprobe auf trocknem Wege anzufertigen.

Man muss mit so vielen Formen von verschiedener Grösse versehen sein, als man Capellen von verschiedener Capacität bedarf.

Damit die Capellen die gehörige Festigkeit nach dem Trocknen besitzen, dürfen sie ihr Wasser nur langsam verlieren. Sie werden daher gewöhnlich auf Brettern, pyramidal über einander gereihet, in einem warmen Zimmer nur nach und nach dem Stubenofen genähert, und werden in dessen Nähe, im Sommer an sonst einem warmen Ort, aufgestellt. Sie müssen so langsam getrocknet werden, dass sie erst nach einigen Wochen völlig alle Feuchtigkeit verloren haben. Letzteres muss erreicht sein, bevor man sie in den Probierofen bringt. Zum Anwärmen, ehe sie wirklich unter die Muffel gestellt werden, dienen wohl die Bleche p p Fig. 15.

Capellen, welche noch merklich viel an hygrometischer Feuchtigkeit enthalten, bersten entweder, wenn man sie unter die Muffel bringt, oder werden durch das rasch verdampfende Wasser porös.

Der Durchmesser der Capellen ist grösser, als ihre Höhe zu wählen, da flache Spuren den Luftzutritt zu der Legierung befördern. Die Grösse der Capellen muss der Menge der zu cupellierenden Legierung entsprechen. Gute Capellen können zwar mehr, als ein ihnen gleiches Gewicht Glätte einsaugen, doch setzt man nicht gern mehr als ein gleiches Gewicht Blei auf. (Sollte man in einzelnen Fällen während des Abtreibens, oder schon früher voraussehen, dass die Capelle nicht gut alle Glätte fasst, so dreht man eine Capelle im Ofen um und setzt die, welche die Legierung enthält, auf die erstere.)

Capellen, welche geglühet und wieder kalt geworden sind, ohne benutzt zu sein, sind sehr gewöhnlich dadurch unbrauchbar geworden, indem sie in ihrer ganzen Masse zu sehr aufgelockert sind.

B. Thongefässe.

Für sie gilt als Regel:

1. dass sie für den Process, zu dem sie benutzt werden sollen, eine völlig genügende Feuerbeständigkeit haben müssen, d. h. dass sie weder durch die erforderliche Hitze, noch durch das Probiergut und die angewandten Flussmittel und Zuschläge zerstört werden oder auch nur so weit leiden, dass sie eine bequeme und richtige Ausführung der Probe hindern.

2. Müssen sie für die beabsichtigte Arbeit die angemessenste und bequemste Grösse und Form haben. Letztere liegt zum Theil in der Willkühr und Ansicht des Probierers; fehlerhaft ist es jedoch, grössere Gefässe zu einer Operation zu wählen, als sie wirklich erfordert.

Die Haltbarkeit der Thongefässe im Feuer hängt ausser von der Art der Anfertigung derselben und der zweckmässigen Behandlung während der Operation selbst vorzugsweise von der chemischen Zusammensetzung des Thons ab, aus dem sie hergestellt sind. Als Beispiel der Zusammensetzung sehr feuerfeste Tiegel liefernder Thone hier einige Analysen:

	1	2	3	4	5	6
Kieselerde	63,7	46,1	42,0	46,5	41,2	42,4
Thonerde	20,7	38,8	40,9	34,9	14,7	57,6
Magnesia	—	—	0,1	—	1,0	—
Kalkerde	—	—	1,3	—	—	—
Eisenoxyd	4,0	—	Spur	3,0	8,2	0,7
Wasser und Bitumen	10,3	12,8	14,7	15,2	1,0	—
Kohle	—	1,5	—	—	33,9	—
	98,7	99,2	99,0	99,6	100,0	100,7

1. Thon von Stourbridge nach Berthier, dient vorzugsweise zu den Tiegeln für Gussstahlfabrikation in England.
2. Thon ebendaher nach einer Analyse von Le Play (Annales des Mines; 4e Serie, T. III, Pag. 646). Die 1,5 Procent Kohle werden als beim Calcinieren des Thons in verschlossenen Gefässen erzeugt angegeben.

3. Thon von Stannigton nach Le Play, dient ebenfalls zu Tiegeln für Gussstahlfabrikation, liefert jedoch weniger feuerbeständige, als der Thon von Stourbridge.

4. Thon von Almerode in Hessen nach Berthier, dient zur Fabrikation der bekannten Hessischen Tiegel. Er wird zu diesem Zwecke mit $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{2}$ seines Gewichts feinen abgerundeten Quarzsand vermengt. Bei der Zerlegung eines Hessischen Schmelztiegels fand Berthier: Kieselerde 70,9, Thonerde 24,8, Eisenoxyd 3,8, in Summa 99,5.

5. Graphit von Passau in Baiern nach Berthier. Das untersuchte Stück war schwach geglühet. Die Kohle besteht lediglich aus Graphit; er dient nebst No. 6. als Material für die bekannten Passauer Graphittiegel.

6. Thon von Passau nach Leschen; 3—4 Theile des Graphits No. 5. und 1 Theil dieses Thons werden zu den Graphittiegeln zusammengemengt.

Weniger feuerfeste Thone enthalten gewöhnlich grössere Mengen Mangan- und Eisenoxyd, auch bis zu mehreren Procenten Kalkerde oder Talkerde und ausserdem nicht selten eine geringe Menge Kali oder Natron. Von Bitumen ist selten ein Thon ganz frei.

Die chemische Zusammensetzung des Thons bedingt die Höhe der Temperatur, welcher ein Thongefäss, ohne dass es weich wird, ausgesetzt werden kann. Der Widerstand, welchen das Gefäss plötzlichen Temperaturveränderungen entgegensetzt, hängt jedoch noch wesentlich davon ab, ob es dichter oder poröser gearbeitet und bei der Fabrikation mehr oder weniger stark gebrannt ist. Der Widerstand, welchen es einem Durchfressen von Bleiglätte und alkalischen Flussmitteln leistet, hängt sowohl von der Zusammensetzung als der Porosität ab; je mehr Kieselerde es enthält und je lockerer es gearbeitet ist, um so leichter wird es bei übrigens gleichen Umständen (gleicher Stärke der Wände &c.) durchfressen werden. Von der Porosität hängt noch wesentlich der Grad der Undurchdringlichkeit für Flüssigkeiten und Gasarten ab. Nicht an jedes Thongefäss werden dieselben Anforderungen gemacht; sehr häufig genügt es, wenn es nur eine oder mehrere der bezeichneten Eigenschaften, wenn auch auf Kosten der übrigen, in hohem Grade besitzt. Ob eine bestimmte Thonsorte zu einem bestimmten Probiergefässe passend ist, lässt sich mitunter zwar schon im Voraus

beurtheilen, wird aber am einfachsten und sichersten durch einen directen Versuch entschieden.

In Bezug auf die Form unterscheidet man im Allgemeinen:

a. Röst-, Ansiede- und Spleissscherben,

b. Tiegel und Tuten,

c. Retorten und Röhren,

d. Muffeln und Muffelböden, Thonsteine &c.

Die Röst- und Ansiedescherben haben eine den Capellen sehr ähnliche Gestalt, aber gewöhnlich grössere Dimensionen. Man gibt ihnen meist einen Durchmesser von 1½—4 Zoll. Fig. 44. zeigt den Durchschnitt eines Röst- oder Ansiedescherbens. Die Oberfläche des Kugelsegments muss bei allen Scherben sehr glatt und dicht sein. Sollen die Scherben blos zum Rösten benutzt werden, so braucht der Thon nicht besonders feuerfest zu sein, aber das Gefäss muss raschen Temperaturwechsel, ohne Risse zu bekommen, gut ertragen. Sollen die Scherben zum Ansieden benutzt werden, so muss der Thon möglichst von Kieselerde frei sein und das Gefäss bei starken Wänden sehr dicht gearbeitet werden. Man gibt diesen Scherben im Boden den gezeichneten Absatz, um sie bequemer mit der Gabelkluft handhaben zu können. — Schneidet man von einem kleinen Röst- oder Ansiedescherben die Seitenwand nach der Linie a b Fig. 45. weg (die beiden Durchschnitte A und B sind nach Ebenen gezeichnet, welche rechtwinklich auf einander stehn), so hat man dadurch einen Spleiss- oder Gaarscherben. In einem solchen kann man leichter und bei freierem Luftzutritt die flüssige Masse beobachten; man hat dergleichen bis zu nur 1 Zoll Durchmesser, auch ist wohl an zwei gegenüberstehenden Seiten ein Abschnitt gemacht.

Den Tiegeln hat man oft eine mannigfach abgeänderte Form gegeben. Mitunter gibt man denen, welche für hohe Temperaturen bestimmt sind, etwas stärkere Wände; letztere sind an den Stellen am stärksten anzufertigen, welche am längsten mit dem Schmelzgute in Berührung bleiben. Man muss im Laboratorio mit Tiegeln von verschiedener Grösse versehen sein. Fig. 46. gibt den Durchschnitt eines Tiegels, welcher am Harz gewöhnlich zu den Bleiproben verwendet wird. Stellt

man die Bleiprobe mit 1 Ctr. des Probierguts an, so hat der Tiegel einen oberen Durchmesser von fast $1\frac{1}{2}$ Zoll Calenberger Maass und eine Tiefe von etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll; werden 2 Probiercentner zu einer Probe eingewogen, so beträgt die obere Tiegelöffnung $1\frac{3}{4}$ Zoll und die Tiefe reichlich 2 Zoll. Tiegel, aus denen ihr Inhalt flüssig ausgegossen werden soll, versieht man mit einem Ausguss oder gibt ihnen die Gestalt einer dreiseitigen abgestumpften Pyramide. Tiegel, welche auf den Rost eines Zugofens oder in die Probieresse gestellt werden sollen, setzt man auf einen feuerfesten Untersatz oder man lässt noch besser kleinere Tiegel mit einem Fusse sogleich bei der Anfertigung versehen. Fig. 47 und 48. zeigen zwei dergleichen Sorten. Tiegel von der Form Fig. 48. nennt man Tuten oder, weil sie vorzugsweise für die Kupferproben dienen, auch wohl Kupfertuten. Diese Tuten sind für solche Schmelzungen, bei denen die Masse stark aufschäumt, besonders deshalb zu empfehlen, weil die Form ihrer Wände ein Hängenbleiben der halbgeschmolzenen Masse an ihnen verhindert und diese in die Mitte des Tiegels zurückfällt; sie werden durch den Deckel a verschlossen. Fig. 47. zeigt einen Tiegel mit Fuss, a im Aufriss, b im Durchschnitt; man nennt sie wohl Kelchtuten, oder, da sie vorzugsweise zur Untersuchung der Eisensteine benutzt werden, auch wohl Eisensteinstuten. Zu diesem letzteren oder einem ähnlichen Zwecke richtet man in ihnen einen Kohlentiegel vor. Hierzu wird sehr fein gesiebtes Holzkohlenpulver mit Wasser angefeuchtet, in welchem man etwas weissen eisenfreien und feuerfesten Thon angerührt hat. Zu dem Kohlenpulver wählt man gute Holzkohlen aus, die ausserdem völlig trocken sind, weil sie sich feucht schlecht pulvern lassen. Ist der Thon nicht sehr fett, so ist es besser, man mengt etwas fein gepulverten Thon trocken mit dem Kohlenpulver und feuchtet dann erst die Mengung an, der man nun Zeit lässt, damit sich bei öfterem Durcharbeiten der Thon völlig aufweicht. (Einige Probierer bringen auch Gummi arab. oder Tischlerleim statt des Thons in Anwendung oder nehmen nur Wasser und benutzen den Kohlentiegel noch feucht.) Die Anfeuchtung des Gemenges geschieht nicht stärker, als bei der Capellenmasse. Mit dem so vorgerich-

teten Kohlenpulver werden nun die Tiegel gefüllt und solches mit den Händen festgedrückt. Mit einem Mönch (vergl. Fig. 42), jedoch statt des Kugelabschnitts von der Form eines Kegels o Fig. 47. wird nun bei drehender Bewegung desselben eine tiegelförmige Vertiefung in die Mitte der Kohle r r eingedrückt, deren Wände sehr glatt gerathen müssen. Man hat Mönche von verschiedener Grösse, um je nach dem Volum des Schmelzgutes grössere und kleinere Tiegelspuren anfertigen zu können. Vor dem Gebrauche werden die so hergestellten Kohlentiegel in ähnlicher Art wie die Capellen ausgetrocknet, nur braucht man weniger ängstlich dabei zu verfahren. Der Thonzusatz muss in so starkem Verhältnisse (etwa 2—3 Volumprocente) und die Kohlenmasse so fest eingedrückt sein, dass die Kohlenwände nach dem Trocknen guten Zusammenhang behalten und die Spur glatt bleibt.

Umständlicher ist die Anfertigung der Kohlentiegel, wenn man ein gutes festes Kohlenstück so vorrichtet, dass es in den Tiegel einpasst und nun mit einem Messer oder Kohlenbohrer den Raum für das Schmelzgut, die Spur, aushöhlt. Um solche Kohlentiegel noch ziemlich schnell zu verfertigen, bedarf man nach Sefström zweier Instrumente, eines Reibeisens zum Formen der äussern Begränzung des Kohlenstücks und eines Bohrers zum Aushöhlen der Tiegelspur. Das Reibeisen verfertigt Sefström, indem er ein Holzstück drehen lässt, welches genau die Grösse und Gestalt hat, dass es das Innere des zu benutzenden Thontiegels ausfüllt; auf dieses Holzstück wird eine dicht anschliessende Kappe von verzinntem Eisenblech geschoben und nachdem sie gut befestigt ist, mit einem 3seitigen Meissel symmetrisch eine Menge Löcher in dieselbe gestossen. Nun wird das Holzstück fortgebohrt, das Reibeisen A Fig. 49. mit einer Handhabe B versehen und mittelst dieser an die Axe einer Kurbel C befestigt. Mit Hülfe dieses, durch die Kurbel in Umdrehung versetzten Reibeisens, lässt sich nun die Aussenseite des Kohlentiegels, indem man das Kohlenstück nach und nach in das Reibeisen einschiebt, mit Leichtigkeit formen. Man nimmt übrigens eine dichte Kohle und schneidet sie vorher ein wenig zu. Zum Aushöhlen der Kohlentiegelspur bedient man sich erstlich eines gewöhnlichen Bohrers und darauf eines grösseren, der sich in eine Halbkugel verläuft und sowohl hier, wie an der Seite mit zugeschärften Furchen versehen ist. Man sieht diesen Bohrer in Fig 50. und im Querschnitte in Fig. 51. Beim Bohren wird er übrigens auf die Axe der Kurbel C gesetzt, welche man zum Umdrehen des Reibeisens gebraucht hat. Vortheile gewährt diese umständliche Anfertigung für die gewöhnlichen Fälle nicht; doch muss man sie dann wählen, wenn eine pulverförmige Masse, welche nicht schmilzt, geglüht und nachher gewogen werden soll, oder auch, wenn man jede Wirkung des mit dem Kohlenstaube gemengten Thons auf das Schmelzgut beseitigen will.

Der Thon wird entweder, wie es gewöhnlich von den Töpfern geschieht, durch mehrmaliges Aufballen und Abschneiden mit dem Thonmesser von allen fremdartigen Einmengungen befreit, oder er wird abgeschlämmt, wobei man ihn durch ein Metalldrahtsieb laufen lassen kann, welches die gröberen namentlich quarzigen Theile zurückhält. Wird der Thon geschlämmt, so wird er nach dem Absetzen getrocknet. Der Thon wird nun nach dieser Vorbereitung entweder für sich verarbeitet oder zuvor, — und zwar am besten im getrockneten und gepulverten Zustande, — mit einem Zusatze genau vermengt, angefeuchtet und wiederholt durchgearbeitet. Dieser Zusatz ist nicht stets gleich. Um beim Trocknen und Brennen ein Aufreissen und später beim Gebrauche bei schnellem Temperaturwechsel ein Springen der Gefässe zu vermeiden, ist es bei vielen Thonsorten erforderlich, und selten unnütz, den Thon bis etwa $\frac{1}{3}$ dem Volum nach mit bereits hart gebranntem und wieder gepulvertem Thone (oder schon gebrauchten Gefässstücken, wenn diese frei von fremden anhaftenden Stoffen geblieben sind) zu vermengen. Je plastischer die Thonsorte ist, um so mehr lässt sich von gebrannter Masse zusetzen.

Ein Zusatz von Quarz ist oft für die Gefässe zu empfehlen, welche hohe Hitzegrade ertragen sollen; z. B. Tiegel, in denen ein Kohlentiegel hergerichtet werden soll, Muffeln, feuerfeste Thonsteine &c. — Kommen jedoch die Gefässwände in unmittelbare Berührung mit Bleiglätte oder alkalischen Flussmitteln, so ist ein Quarzzusatz unbedingt schädlich, weil er das Durchfressen befördert.

Graphittiegel oder Tiegel, bei denen man den Graphitzusatz durch Kohlen- oder Cokespulver ersetzt hat, können nur dann benutzt werden, wenn Kohle auf die beabsichtigte Operation keinen nachtheiligen Einfluss ausübt. Beide Sorten werden jedoch nur wenig verwendet; die Graphittiegel sind zum gewöhnlichen Gebrauche zu theuer und die zweiten werden durch das Wegbrennen der Kohle und Cokes leicht zu porös und locker.

Erhält der Thon einen Zusatz, so ist es gut, die angefeuchtete Mengung Tage-, selbst Wochenlang zwischen jeder neuen Durcharbeitung liegen zu lassen, weil sie hierdurch an Gleichförmigkeit und Bildsamkeit gewinnt.

Die Scherben und kleinen Tiegelsorten werden fast stets

auf ähnliche Art mit Mönch und Nonne gefertigt, wie die Capellen. Um ein Anhaften des Thons an die Form zu vermeiden, wird letztere schwach mit Öl bestrichen. Bei Tiegeln, namentlich bei grössern, ist die Nonne wohl durch einen senkrechten Schnitt durch ihre Axe in zwei Theile getrennt, die beim Schlagen oder Pressen der Tiegel durch einen oder mehrere Ringe zusammengehalten werden, auch ist wohl zur Unterlage ein festes Bodenstück vorhanden. Die grösseren Tiegel (so namentlich die Hessischen Tiegel und Tuten, wie auch die Passauer Tiegel) und Retorten werden auf der Töpferscheibe gedrehet, obgleich sie in Formen geschlagen von mehr gleichmässiger Stärke ausfallen. Von den Retorten wird nur der Bauch auf der Scheibe gedrehet und der enge Hals besonders geformt und angesetzt. Das Schlagen der Tiegel verursacht mehr Kosten als das Drehen auf der Scheibe.

Die Muffeln werden aus noch weichen geschnittenen oder geformten Thonblättern über einer hölzernen Form, welche die Gestalt der inneren Muffel hat, zusammengefügt und nach einigem Trocknen die Seitenöffnungen eingeschnitten, auch, wenn die Muffel Zusammenhalt gewonnen hat, die hölzerne Form weggezogen. Die Thonsteine &c. erhalten ihre Formen in hölzernen Chablonen oder Rahmen, deren Theile einzeln vom Thonsteine weggenommen werden können, wenn man die Keile, durch welche sie zusammengehalten werden, entfernt hat.

Wenig eingeführt ist das Verfahren: kleine Tiegel, Retorten, Röstscherben &c. auf die Art anzufertigen, dass man die zu einem dünnen Breie angerührte Thonmasse in eine Form von Gyps giesst, sie eine kurze Zeit darin stehen lässt und dann das Flüssige wieder abgiesst. An die Gypsform legt sich dadurch eine Thonkruste an, da die lockere Gypsform Wasser wegsaugt. Nach einiger Zeit wiederholt man das Eingiessen &c. des Thonbreies, bis die Gefässwände hinreichende Stärke erlangt haben. Nach einigem Trocknen wird die innere Gefässwand mit einem Mönch glatt gedrückt und die Gypsform zum Herausnehmen des Gefässes umgedreht oder geöffnet, wenn sie aus zwei Hälften besteht.

Alle Thongefässe müssen nach der Anfertigung anfänglich im Schatten oder gelinder Stubenwärme antrocknen, später werden sie in der Sonne oder stärkerer Wärme völlig ausgetrocknet. Tiegel, welche Graphit oder Cokes eingemengt enthalten, sind nun fertig zum Gebrauche, die übrigen Thongefässe werden in

einem gut ziehenden Töpferofen hart gebrannt. Viele Thontiegel &c. würden zwar bei sehr langsam steigender Wärme auch ungebrannt benutzt werden können; theils aber sind diese Gefässe zu zerbrechlich, theils ist bei den dokimastischen Untersuchungen ein so langsames Anheizen, wie es für Glashäfen, Tiegel zur Gussstahlfabrikation &c. in den betreffenden Hütten geschieht, gar nicht ausführbar.

Auf das beim Trocknen und Brennen der Gefässe eintretende Schwinden muss für die Bestimmung ihrer Grösse Rücksicht genommen werden. Es ist zur Ersparung an Material- und Feuerungskosten sehr gut, die Muffeln, Tiegel und Ansiedescherben in ein richtiges Dimensionsverhältnis unter sich zu bringen, damit wenn die Muffel besetzt wird, keine Räume in derselben bleiben, welche leer stehen, weil sie zu klein sind, um noch einen Tiegel oder Ansiedescherben fassen zu können.

An die Retorten und Röhren macht man gewöhnlich noch die besondere Anforderung, dass sie undurchdringlich für wässerige Flüssigkeiten und Gasarten sind; eine Bedingung, auf welcher man bei den Tiegeln und übrigen Thongefässen nicht zu bestehen braucht. Diese Eigenschaft lässt sich gewöhnlich nur auf Kosten der übrigen erreichen. Die bekannten Kolben und Retorten von Waldenburg in Sachsen werden aus einem nicht höchst feuerfesten Thone bei einem sehr starken Zusatze von Flusssand angefertigt und in so hoher Temperatur gebrannt, dass der Bruch der Gefässe eine beginnende Verglasung zeigt. Sie ertragen keinen schnellen Temperaturwechsel, halten aber bei vorsichtiger Behandlung eine für viele Proben genügende Hitze völlig gut aus.

Muss man poröse Retorten benützen, so kann man solche vorher durch Aufschmelzen eines Glasflusses undurchdringlich für Gasarten machen. Dieser Glasfluss wird mit Wasser zu einem steifen Breie angerührt und von aussen in dünner Lage auf die Retorte aufgetragen. Nach dem Trocknen desselben werden die Retorten, um ihn zu schmelzen, besonders geglüht, denn da der Glasfluss erst in der Hitze schmilzt, so würden, wenn man die Operation und das Anschmelzen gleichzeitig vornehmen wollte, bevor der Glasfluss geschmolzen ist, dennoch Gasarten entweichen können. Als Glasfluss kann man Borax allein, oder besser mit grösseren Mengen Glas oder Lehm (oder Lehm und Kochsalz) versetzt anwenden.

Im Laboratorio müssen die Thongefässe an einem trocknen

Orte aufbewahrt werden, da angezogene Feuchtigkeit, z. B. aus feuchten Kellern, hinreichen kann, ein Springen der Gefässe bei etwas schnellem Anwärmen zu bewirken.

C. Von den übrigen Geräthschaften des Probierers ist es um so weniger nöthig, eine speciellere Beschreibung zu geben, da man solche zum Theil nur einmal gesehen zu haben braucht, um ihren Gebrauch zu kennen. Wo zu den einzelnen quantitativen Proben noch besondere Vorrichtungen nöthig werden, sind sie bei diesen Proben näher angegeben. Zu den gewöhnlichen Geräthschaften gehören vorzugsweise:

a. die Vorrichtungen zum Wegnehmen, Zerkleinen, Laminieren, Sieben &c. des Probierguts, als: Schöpflöffel, Meissel, Hohlmeissel, Bohrer, Reibschalen aus diversem Materiale, Reibplatten von Gusseisen, Mörser mit Schliessdeckel, um ein Verstäuben und Verzetteln zu vermeiden, Amboss mit Hämmern &c. Der Amboss zum Aufschlagen der Scherben und Tiegel braucht nur gut geebnet zu sein; der Amboss dagegen zum Laminieren, z. B. der Goldproben, muss, wie auch der zugehörige Hammer, völlig blank und eben poliert sein; man macht seine Fläche dann bis 5 Zoll und mehr ins Quadrat gross, dem Hammer, der eine etwa 1½—2 Zoll ins Quadrat grosse Fläche hat, gibt man abgerundete Kanten. Sehr passend zum Ausstrecken dehnbarer Metalle und Legierungen ist ein kleines Walzwerk, welches durch eine Handkurbel bewegt wird. Ferner gehören hierher Stockscheeren und gewöhnliche Scheeren, diverse Feilen und Raspeln, Zangen mit rauhen und mit glatten inneren Flächen; auch ist häufig ein Schraubstock nützlich. (Zur Erzielung gleich grosser Kohlenstücke für die Gebläseöfen &c. benutzt man wohl die sogenannte Kohlenscheere.) Von Sieben müssen sehr verschiedene Gattungen vorhanden sein, verschieden sowohl nach der Grösse der Öffnungen, als nach dem Materiale (Metalldraht, Haargeflechte, Seidenzeug &c.) des Siebbodens. Um ein Verstäuben zu verhindern, ist bei den feineren Sieben jedes derselben mit einem Deckel zu versehen, ausserdem befindet sich in einem untergesteckten Ringe unter dem Siebboden noch ein fester Boden, auf dem sich das Durchfallende ansammelt. Soll das Probiergut durch feine Leinewand, Seidenzeug &c. gebeutelt

werden, so wird solches, wie Fig. 52. zeigt, in die Mitte eines Tuches geschüttet und solches zu einem kleinen, etwas geräumigen Sack i mittelst eines Fadens s zusammengebunden, man hängt den Sack in ein Zuckerglas und bindet das Tuch nun um den oberen Rand desselben n l fest, so zwar, dass beim Schütteln des Glases der Sack i gegen die Seitenwände anschlägt und sich ohne alles Verdäuben das feine Mehl im Glase sammelt.

b. Die Vorrichtungen, um die verschiedenen Gefässe, Hülfsmaterialien &c. in und aus den Öfen zu bringen. Sie sind sämmtlich von Eisen gefertigt. Hierher gehören die gewöhnlichen Klüfte von verschiedener Länge und Stärke der Arme; die Gabelkluft, deren einer Arm vorn in einen hufeisenförmigen Ansatz endet, um damit den Boden der Röst- und Ansiedescherben zu umfassen, während der andere grade Arm den Scherben festdrückt; Tiegelzangen, Krücken, Kühleisen, grosse und kleine Haken, Löffel zum Nachtragen von Substanzen &c.

c. Die Vorrichtungen, um glühende Gefässe oder auszugiessende geschmolzene Massen aufzunehmen, als: Eisenbleche mit Stiel oder auch mit einem Handgriffe versehene und mit einer Thonplatte belegte Bretter zur Aufstellung von glühenden Capellen, Tiegeln &c. Ferner Ausgiessbleche mit halbkugelförmigen Vertiefungen von 1—2 Zoll Durchmesser; man hat sie von Messing- und von Eisenblech. Aus ersterem lassen sie sich leichter anfertigen, kommen aber theurer, weshalb man für die Erzproben gewöhnlich Eisenblech wählt. Werden die Vertiefungen nicht blos zur Aufnahme trockner Substanzen benutzt, sondern z. B. eine Verschlackungsprobe eingegossen, so müssen sie vorher mit Kreide, Röthel &c. ausgestrichen und erwärmt sein. Es gehören hierher auch Ingüsse mit rinnenförmigen Vertiefungen, so dass die gegossene Masse Zaine gibt; Ingüsse aus zwei Hälften bestehend, mit kegelförmigen, kugel- oder halbkugelförmigen hohlen Räumen u. dergl.

d. Vorrichtungen, welche vorzugsweise dem analytischen Chemiker entlehnt sind und über welche in den betreffenden genannten chemischen Werken das Nähere nachzusehen ist; namentlich Glasgefässe, als: diverse Bechergläser, Probierröhren mit Gestell, Trichter, Trichterteller oder Stative zum Halten der

Trichter, Digeriergläser, Glasröhren, Rührstäbe, Glastafeln, Uhrgläser, Vorlagen und Retorten &c. Besondere Erwähnung verdienen die Digerierkolben für die Goldproben; sie sind stärker im Glase gefertigt und müssen sehr gut gekühlt sein. Man setzt sie fast stets unmittelbar dem Kohlenfeuer aus, vermeidet jedoch, dass sie von den Kohlen berührt werden; sie springen sehr selten, es sei denn, dass glühende Kohlen Theile berühren, in denen keine Flüssigkeit ist. Fig. 61. zeigt einen solchen Kolben. Gewöhnlich haben sie eine ellipsoidische, fast kugelförmige Gestalt und laufen in einen 6—7 Zoll langen, etwa ½ Zoll weiten Hals aus, sie können in ihrem Bauche 2—3 Unzen Wasser fassen. Ferner gehören hierher Eindampf- oder Digerierschalen von ächtem Porzellan, dergleichen Tiegel und solche von Platin oder chemisch reinem Silber, Korkbohrer, Filtrierpapier, eine kupferne verzinnte Digerierblase nebst Kühlvorrichtung zur Destillation des Wassers &c.

e. Diverse Vorrichtungen. Wasserkessel, Kohlenschaufel &c. Zur Aufnahme der auf der Capelle gewonnenen Silberkörner &c. dienen Bleibleche mit kleinen halbkugelförmigen Vertiefungen; zum Abnehmen derselben (Ausstechen) von der Capelle besondere Kornzangen, welche in eine Halbkugel enden und innere glatte Flächen haben, zum Reinigen Kratzbürsten von steifen Schweineborsten. — Ein Aräometer mit dem dazu gehörigen Cylinder dient um die zu verwendenden Säuren auf das erforderliche specifische Gewicht zu verdünnen, eine Libelle, nöthigenfalls zur bessern Aufstellung der Waagen, dann Thermometer zu den Salpeterproben. Ferner Magnetstab, Loupe, Spatel, Mengkapseln, kleine Löffel, Pincetten, Pinsel &c.

f. Gefässe zum Aufbewahren der Hülfsmaterialien.

IV. Gewöhnliche Hülfsmaterialien.

(Lösungsmittel, Reagentien, Zuschläge, Flussmittel.)

In den meisten Fällen, wenn man nicht etwa nur die Schmelzbarkeit eines Probierguts, Ansehen nach dem Schmelzen,

Gewichtsverlust oder Gewichtsvermehrung beim Glühen und dgl. bestimmen will, bedarf man zur Anstellung der dokimastischen Proben eines Zusatzes, der die vorliegende Absicht zu erreichen möglich macht oder befördert. Bei den Proben auf trockenem Wege ist die zugeführte Wärme das allgemeine Lösungsmittel, bei denen auf nassem Wege bedarf man besonderer Lösungsmittel.

Die gewöhnlicheren und wichtigeren dieser Hülfsmaterialien sollen hier kurz angeführt werden; ihre Anwendung wird später bei den einzelnen Proben näher gezeigt. Bei diesen soll auch, falls sie besondere Reagentien und Zuschläge erfordern, dies näher angeführt werden.

1. Salpetersäure. Die aus chemischen Fabriken als chemisch rein bezogene Salpetersäure darf der Probierer niemals ohne Prüfung als solche annehmen. Die reine Salpetersäure ist farblos und hinterlässt beim Verdampfen keinen Rückstand, (ein solcher ist am besten auf Platin zu erkennen), sie wird weder von salpetersaurem Silber noch von salpetersaurer Baryterde gefällt, wenn sie vorher mit destilliertem Wasser verdünnt ist. Um sicher zu entscheiden, ob durch diese beiden Reagentien kein Niederschlag entsteht, müssen die gemischten Flüssigkeiten ruhig einen Tag gestanden haben. Wenn sich ein Niederschlag bildet, so lässt man denselben sich absetzen, nachdem man das Reagens in einigem Überschusse zugegeben hat und destilliert dann die Säure in einer Glasretorte bis auf einen kleinen Rest über. Ein geringer Gehalt von Schwefelsäure in der Salpetersäure soll nach Chaudet den Rückhalt des Silbers bei der Goldprobe vermehren,*) ausserdem kann er bei anderen Proben noch mannigfach schädlich wirken. Ein Gehalt von Salzsäure ist nur dann unschädlich, wenn die Salpetersäure zur Bereitung des Königswassers benutzt wird. Soll die Salpetersäure nur zu Goldproben dienen, so kann ein Abdestillieren derselben, wenn sie mit salpetersaurem Silberoxyde einen geringen Niederschlag gab, unterlassen werden, weil für diese Proben ihr ein geringer Gehalt an salpetersaurem Silber nicht schadet. Nach etwas im Überschuss zugesetzter Silberlösung lässt man dann das Chlorsilber sich absetzen und filtriert die Säure

*) Dies erklärt sich leicht dadurch, dass das Goldsilberkorn wohl nie absolut frei von Blei zu erhalten steht.

durch eine unten zugespitzte Röhre, in welche man erst einige kleine Glasstücke und dann eine $1\frac{1}{2}$ Zoll starke Lage Glaspulver gelegt hat, oder man lässt sie 14 Tage an einem dunklen Orte völlig sich klären und zieht sie mit einem vorher mit Wasser gefüllten Heber ab. Die Salpetersäure muss ausserdem frei von salpetriger Säure sein; diese Bedingung steht am leichtesten zu erreichen, da sie durch ein leichtes Aufkochen in offenen Gefässen von einem etwaigen Gehalte derselben (der sich, ist er in einiger Menge vorhanden, durch eine gelbliche Färbung zu erkennen gibt) völlig befreit wird. Man bedarf die Salpetersäure von verschiedenen und bestimmten Graden der Concentration. Die verdünnten Säuren erhält man durch Zusatz von destilliertem Wasser und bedient man sich zur Bestimmung der Stärke am besten der nach dem specifischen Gewichte eingetheilten Aräometer.

2. Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure. Die chemisch reine Säure ist farblos und lässt beim Verdampfen keinen Rückstand. Wird sie mit Wasser verdünnt, so darf nach längerer Zeit Chlorbarium keine Trübung hervorbringen; eben so wenig darf durch dieses Reagens eine Trübung erfolgen, wenn die concentrierte Säure vorher mit reiner Salpetersäure aufgekocht und wieder verdünnt ist. Im ersteren Falle gibt eine Trübung einen Gehalt an Schwefelsäure, im zweiten an schwefliger Säure zu erkennen. Schwefelwasserstoff darf aus ihr nichts abfällen. Nachdem sie durch ein reines Alkali (am besten Ammoniak) neutralisiert und etwas Essigsäure zugesetzt ist, darf Blutlaugensalz keinen Eisengehalt anzeigen. Ferner darf sie, mit schwefelsaurer Indigolösung versetzt und gekocht, letztere nicht entfärben, auch darf sie ein Goldblättchen beim Kochen nicht auflösen. Beides würde einen Gehalt von freiem Chlor oder Salpetersäure anzeigen und diese nur dann unschädlich sein, wenn man die Säure zu Königswasser verwenden will.

3. Königswasser, Salpetersalzsäure, wirkt durch das freie Chlor und die Untersalpetersäure, welche sich fortwährend in ihm bilden und wird durch Vermischung von reiner Salpetersäure mit reiner Salzsäure bereitet. Das Verhältnis dieser beiden Säuren kann je nach Erfordern wechseln; gewöhnlich werden 3—4 Theile Salzsäure auf 1 Theil Salpetersäure genommen.

4. Schwefelsäure. Man wendet nur die wasserhaltige Schwefelsäure (das erste Schwefelsäure-Hydrat) bei den dokimastischen Untersuchungen an. Die reine Säure ist farblos und lässt beim Verdampfen keinen Rückstand, erzeugt auch bei starkem Verdünnen mit reinem Wasser keinen Niederschlag. Mit etwas Lösung von Indigo in rauchender Schwefelsäure gekocht, entfärbt sie diese nicht. Mit Wasser verdünnt auf reines Zink gegossen, entwickelt sie reines Wasserstoffgas, welches durch ein Glasrohr geleitet keinen Metallspiegel (Arsenik, Antimon) absetzt, wenn man eine Stelle des Rohrs durch eine Weingeistlampe erhitzt. Einer völlig reinen Säure bedarf man vorzugsweise für die Untersuchung platinhaltiger Legierungen, für die meisten anderen Zwecke bedarf man keiner völlig chemisch reinen Säure und genügt eine gewöhnliche gute Englische Schwefelsäure.

5. Essigsäure; sie braucht nicht concentriert zu sein; sie darf vorzugsweise keine Schwefelsäure oder schweflige Säure enthalten, daher durch Barytlösung weder für sich noch nach vorgängigem Kochen mit Salpetersäure einen Niederschlag erzeugen; ausserdem muss sie farblos sein und darf beim Verdampfen keinen Rückstand lassen, weder Silberlösung fällen, noch mit Indigolösung gekocht diese entfärben.

6. Destilliertes Wasser; es muss farblos, vollkommen klar und ohne Wirkung auf Reactionspapiere sein, etwas eingedampft durch salpetersauren Baryt, salpetersaures Silber, Kalkwasser oder oxalsaures Ammoniak keine Trübung geben. Es muss ohne Rückstand verdampfen. Bei der Destillation des Wassers giesst man die zuerst übergehenden Theile weg, weil diese gewöhnlich Ammoniak enthalten, auch treibt man die Destillation nicht weiter, als bis etwa 3/4 des Wassers übergegangen sind. Regenwasser, in Glas- oder Porzellangefässen, die etwas über dem Boden stehen, aufgefangen, kann das destillierte Wasser ersetzen.

7. Kohle. (Holzkohle, Cokes, Anthracit, Graphit.) Kohle, als Zusatz zu dem Probiergute, dient als Reductionsmittel. (Bei den Kohlentiegeln dient die Kohle gleichzeitig zur Reduction und zur Bekleidung und Schutz der Tiegelwände, wie auch zur Behinderung einer Einwirkung der Tiegelmasse auf das Probiergut.) Alle Kohle, welche man anwendet, muss sehr fein gepul-

vert und gesiebt sein; bei der Aufbewahrung schützt man sie vor Feuchtigkeit. Zu Holzkohlenpulver wählt man gut ausgekohlte Stücke; bereitet man Cokespulver, so darf man dazu nur solche Cokes wählen, welche nur wenig Asche beim Verbrennen hinterlassen. Cokespulver von merklich Schwefelkies enthaltenden Steinkohlen ist zu verwerfen. In vielen Fällen ist für Röstarbeiten Graphitpulver jedem anderen Kohlenpulver vorzuziehen, vorausgesetzt, dass man den Graphit so frei von erdigen Theilen erhalten kann, dass er beim Verbrennen nicht über 10 Procent erdige Asche hinterlässt. (Unreiner Graphit lässt sich durch Digestion mit Königswasser, Aussüssen und Trocknen zwar nie ganz von erdigen Theilen befreien, aber wohl bis zu obiger Grenze reinigen; man benutzt hierzu jedoch ein ordinäres, nicht chemisch reines Königswasser.) Bei den Röstarbeiten verdient oft das am wenigsten schnell verbrennende Kohlenpulver (Anthracit, Graphit) deshalb den Vorzug, weil das leichter verbrennliche (Cokes, Holzkohlen) unter der Muffel schon theilweise verbrannt ist, ehe die Körper, auf welche es reducierend einwirken soll, recht ins Glühen gekommen sind. Jedenfalls verzehrt sich eine gleiche Menge Holzhohlenpulver schneller als Graphitpulver und macht einen öfteren Zusatz nöthig. Bezweckt man bei der Röstarbeit ausser der Reduction noch eine Auflockerung des Probierguts oder will man ein Zusammensintern desselben verhindern, so ist Holzkohlen- und Cokespulver dem Graphitpulver vorzuziehen. Einige Thatsachen scheinen darauf hinzuweisen, dass, wenn man statt des Kohlenpulvers ein unverkohltes Brennmaterial z. B. feine Raspel- oder Sägespähne von Holz bei der Röstarbeit anwendet, durch die sich bei der Verkohlung desselben entwickelnden Gasarten eine vollständigere Abscheidung der zu entfernenden Körper namentlich des Arseniks erreicht wird. Weitere Erfahrungen müssen jedoch diese Sache noch bestimmter erörtern.

Anhangsweise müssen noch erwähnt werden:

a. Stärkemehl; es kann in einzelnen Fällen zu Reductionen angewendet werden, welche in Tiegeln vorgenommen werden und es verdient wohl jedenfalls vor den sonst vorgeschlagenen fetten Ölen, Talg &c. den Vorzug, da es bei der Verkohlung nicht kocht und aufbläht. Es backt dabei blos etwas zusammen und da es sich, besonders wenn es scharf

getrocknet ist, bereits in einem hohen Grade der mechanischen Vertheilung befindet: so kommt es dadurch noch mehr in innige Berührung mit den zu reducierenden Körpern. Sich bei der Verkohlung zersetzend entwickelt es in Menge sehr reducierend wirkende Gasarten, welche den vorgesetzten Zweck sehr befördern, aber auch seine Anwendung da verbieten, wo die Probe nicht schnell in Fluss geräth oder durch die Gasarten leicht mechanische Verluste herbeigeführt werden können.

b. Zucker und Zuckerkohle. Der Zucker muss in Alkohol gelöst und unkrystallisiert sein. Hierdurch wird er von allen Asche gebenden Bestandtheilen befreit und kann nun sogleich oder vorher verkohlt zu Reductionen benutzt werden, bei denen man den Einfluss der bei Anwendung anderer Kohle zurückbleibenden Asche vermeiden will. Er liefert bei der Verkohlung stark reducierend wirkende Gasarten, aber er schmilzt dabei und blähet sich sehr auf. Er hinterlässt etwa 14 Procent poröse Kohle.

c. Colophonium (Geigenharz.) Es findet fast nur bei den Proben auf Rohstein Anwendung, da die Erfahrung gelehrt hat, dass es bei diesen das Zusammentreten des Rohsteins zu einem Regulus befördert.

8. Pottasche. Sie dient als Entschwefelungs- und Fluss beförderndes, zuweilen auch als auflösendes Mittel. Ihre chemische Einwirkung wird bei den einzelnen Proben näher angegeben.

Die im Handel vorkommenden Pottaschensorten sind niemals ganz rein. Alle fremden Bestandtheile sind im Allgemeinen für die beabsichtigte Wirkung hinderlich. Das neutrale kohlensaure Kali ist in der Pottasche gewöhnlich begleitet von schwefelsaurem, salzsaurem, phosphorsaurem und kieselsaurem Kali, Kieselerde, Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd, auch kommen wohl Natronsalze in ihr vor und unlösliche Kalk-, Magnesia- und Eisensalze; einige Amerikanische Pottaschen enthalten auch ätzendes oder anderthalb kohlensaures Kali und Schwefelkalium. Ausserdem enthalten alle Pottaschensorten stets einige Procente Wasser *). (Vergleiche auch Pag. 48. die Anmerkung.)

*) Vauquelin gab (vor fast 50 Jahren) einige Zusammensetzungen an, welche als Beispiel dienen mögen. Es enthielten 1152 Theile

Pottaschensorte	Kali	Schwefelsaures Kali	Salzsaures Kali	Unlöslichen Rückstand	Kohlensäure und Wasser
Russische . . .	772	65	5	56	254
Amerikanische .	857	154	20	2	119
Perlasche . . .	754	80	4	6	306
Triersche . . .	720	165	44	24	199
Danziger . . .	603	152	14	79	304
a. d. Vogesen .	444	148	16	34	510

Soll die Pottasche als Entschwefelungsmittel dienen, so ist ein Gehalt an schwefelsaurem Kali oder Schwefelkalium am nachtheiligsten; ein Gehalt von Ätzkali würde unschädlich sein, wenn durch ihn nicht die Pottasche begieriger Wasser anzöge, und feucht würde. Eine Pottasche, welche ausser dem Wassergehalte mehr als einige wenige Procente fremde Bestandtheile enthält, ist als Probiermaterial zu verwerfen und muss zuvor gereinigt werden. Dieses geschieht dadurch, dass man sie mit etwa gleichem Gewichte kochenden (Regen-) Wassers übergiesst, umrührt und später die klare Lösung von dem grösstentheils aus kieselsaurem Kali, Kieselerde, schwefelsaurem und phosphorsaurem Kali nebst Eisenoxyd und unlöslichen Erdensalzen bestehenden Rückstande abzieht und in einem reinen eisernen Kessel bis zur Salzhaut abdampft. Beim Erkalten der Lösung setzt sich dann neben etwas Chlorkalium besonders schwefelsaures Kali ab. Die rückständige klare Lösung wird dann zur Trockne gedampft und in einem besonderen Brennofen von allem Wassergehalte befreit. Kleine Mengen fremder Bestandtheile bleiben in der Pottasche zurück, auch wird sie leicht durch die Ofenwände wieder etwas verunreinigt. Nach Juch (Erdm. &c. Marchand Journal, Bd. 30, Pag. 320) ist es vortheilhaft, der zu reinigenden Pottasche $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Holzkohlenpulver vor dem Ausziehen mit Wasser zuzumengen, weil dann die Kieselerde vollständig im Rückstande verbleibt.

Da die Pottasche schnell Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, sie aber nur im möglichst wasserfreien Zustande vom Probierer verwandt werden kann, so muss sie sorgfältig aufbewahrt werden; am besten an einem warmen Orte, etwa auf einem Stubenofen in einem steinzeugenen oder metallenen verschlossenen Gefässe, auch wohl in verkorkten Bouteillen. Aus gleichem Grunde ist es nicht zweckmässig grosse Quantitäten im Voraus zu pulvern.

Zur Prüfung der Pottasche auf ihren Gehalt an kohlensaurem Kali sind mehrere Methoden angegeben*). Folgendes, etwas abweichende Verfahren

*) Vergleiche in den chemischen Werken z. B. Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig und Poggendorff, Artikel Alkalimeter. Ferner Wittstein in Dinglers polyt. Journ., Bd. LXXXVII, Pag. 468. Dann noch: Neues Verfahren zur Prüfung der Pottasche, Soda, Asche &c. von Fresenius und Will. Heidelberg 1843.

lässt bei einiger Vorsicht am kürzesten zu dem vorliegenden Zwecke völlig genügende Resultate erreichen.

Zunächst wird der Wassergehalt der Pottasche dadurch ermittelt, dass man eine etwas grössere Quantität abwiegt und in einem Tiegel schwach bis zur kaum sichtbaren dunkelsten Rothgluth so lange erwärmt, bis kein weiterer Gewichtsverlust statt findet. Man hat höhere Hitze deshalb zu vermeiden, weil die Pottasche an die Tiegelwände anbacken und kein Abwiegen mehr gestatten würde. Der Gewichtsverlust ist als Wasser zu berechnen. Dann muss man sich durch Vorversuche überzeugen, ob die Pottasche kohlensaure Erdensalze, Ätzkali oder Schwefelkalium enthält. Ist dieses nicht der Fall, so wiegt man von der geglühten, wasserfreien Pottasche 314½ Probierpfund ab und bringt sie in einen etwa 1½—2 Unzen Wasser fassenden Kolben mit sehr langem Halse. Nun giesst man etwa 1—1½ Loth (4—6 Probiercentner) reines Wasser mit der Vorsicht in den Kolben, dass alle etwa im Halse haftende Pottasche hineingespühlt wird. Jetzt wird der Kolben nebst Inhalt auf der Waage genau tariert. Vorher hat man sich 650 Probierpfund gewöhnliches Kleesalz, welches in etwa erbsengrossen Stückchen genommen werden muss, abgewogen. Diese Menge Kleesalz wird nun nach und nach und ohne Verlust in den Kolben gebracht. Wenn alle Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, so bringt man den Kolben auf die Waage zurück. Man wird finden, dass man der Tara weniger als 650 Pfund zulegen muss, um das Gleichgewicht herzustellen. Man habe A Pfund nöthig, so entspricht die Differenz 650—A der entwichenen Kohlensäure und jedes Pfund entwichener Kohlensäure zeigt bei obiger Pottaschenmenge ein Procent neutrales kohlensaures Kali in derselben an. Denn da 1 Aeq (865) neutrales kohlensaures Kali 1 Aeq (275) Kohlensäure enthält: so entspricht 1 Theil Kohlensäure 3,145 Theilen kohlensauren Kalis. Das Kleesalz ($KO, 2[C_2O_3] + 2[H_2O] = 1720$) ändert sich hierbei ganz oder theilweise in neutrales kleesaures Kali um. Statt der 650 Theile Kleesalz kann man auch 650 Theile gewöhnliche Weinsteinsäure in erbsengrossen Stücken verwenden und im Übrigen wie oben verfahren. Durch die Weinsteinsäure wird die Kohlensäure noch um etwas rascher ausgetrieben, aber sie macht deshalb auch mehr Vorsicht beim Eintragen derselben erforderlich. Man wählt einen langhalsigen Kolben, um einen Verlust von durch die Kohlensäure mit aufgerissener Feuchtigkeit zu vermeiden, und nimmt ihn sehr dünn im Glase geblasen, um die Waage nicht unnöthig zu beschweren.

Ob die Pottasche kohlensaure Erdensalze enthält, erfährt man, wenn man von der zu prüfenden Sorte in reinem Wasser auflöst, einen etwaigen Rückstand auf einem Filter sammelt und ganz vollständig auswässert. Braust dieser dann auf, wenn man ihn mit Essigsäure übergiesst, so sind fremde kohlensaure Salze zugegen. In diesem Falle muss die obige zum Versuche abgewogene Pottasche (314½ Probierpfund) in Wasser aufgelöst werden, den bleibenden Rückstand wässert man dann vollständig aus, dampft Aussüsswasser und Lösung etwas ein und versetzt sie dann erst im Kolben mit Kleesalz.

Schwefelkalium gibt sich in der Pottasche dadurch zu erkennen, dass solche mit verdünnter Schwefelsäure übergossen den Geruch nach Schwefelwasserstoff entwickelt. Ist dieses der Fall, so muss die Pottasche beim

Versuche im Kolben mit Wasser übergossen werden, welches etwas neutrales (gelbes) chromsaures Kali aufgelöst enthält, durch welches der Schwefelwasserstoff in nicht flüchtige Producte zersetzt wird.

Ätzkali ist nur in Amerikanischen Pottaschensorten gefunden worden. Um es zu entdecken, mengt man 1 Theil Pottasche mit 3 Theilen reinem krystallisierten Chlorbarium und löst diese zusammen in reinem kochenden Wasser auf, lässt den sich bildenden Niederschlag absetzen und prüft die Lösung mit Reactionspapieren. Wird Curcumapapier gebräunt oder geröthetes Lacmuspapier gebläut, so war Ätzkali zugegen. Wenn schon früher Schwefelkalium gefunden war, so ist man ohne weitere Prüfung sicher, dass auch Ätzkali vorhanden ist. Ist dieses der Fall, so muss das Ätzkali vor dem Versuche in kohlensaures Kali umgewandelt werden, um den Gehalt der Pottasche nicht zu geringe anzugeben. Man bewirkt dieses dadurch, dass man die abgewogene Pottasche mit etwa 3 Theilen reinen Quarzsand und $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{4}$ ihres Gewichts kohlensauren Ammoniak vermengt und mit Wasser etwas stark anfeuchtet. Dieses kann in einer Schale von Porzellan oder blankem Eisenblech geschehen. Das Ätzkali nimmt aus dem Ammoniaksalze Kohlensäure auf, während man das Gemenge etwas stehen lässt; hierauf wird die Schale im Stubenofen oder über der Spirituslampe etwas stark erwärmt, um alles Ammoniaksalz vollständig zu verflüchtigen. Ist die Masse vollständig trocken geworden, so wird sie jetzt in den Kolben gebracht und der weitern Prüfung unterworfen. (Will man den Gehalt an Ätzkali abgesondert erfahren, so muss man einen Versuch vor der Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und einen zweiten ohne diese Vorarbeit anstellen; aus der Differenz der Resultate lässt sich der Ätzkaligehalt berechnen.) Ist neben dem Ätzkali zugleich Schwefelkalium vorhanden, so muss man die Masse mit Ätzammoniak, statt mit Wasser, anfeuchten.

Die übrigen Nebenbestandtheile der Pottasche haben auf das Resultat der Probe keinen störenden Einfluss. Etwa vorhandenes anderthalbkohlensaures, so wie auch doppeltkohlensaures Kali gehen bei dem vorgängigen Glühen zur Bestimmung der Wassermenge in neutrales kohlensaures Kali über. Kohlensaures Natron wird zwar als kohlensaures Kali mit bestimmt, aber dieses ist ziemlich unwesentlich, da, so lange der Gehalt an kohlensaurem Kali überwiegend bleibt, die Wirkung der Pottasche dieselbe ist. (Entdeckt und bestimmt werden kann ein Gehalt von kohlensaurem Natron in der Pottasche auf folgende Art *): Man sättigt eine gewogene Menge der Pottasche mit Essigsäure, dampft die Flüssigkeit zur Trockne und behandelt den Salzrückstand in der Kälte mit absolutem Alkohol; das essigsaure Kali und Natron werden von demselben ausgezogen und die anderen fremden Salze bleiben zurück. Nachdem man dann die geistige Auflösung wieder besonders abgedampft hat, löst man das Gemenge von essigsaurem Natron und essigsaurem Kali wieder in destilliertem Wasser auf und setzt eine Auflösung von antimonsaurem Kali **) hinzu. War Natron zugegen,

*) Siehe Dinglers polyt. Journal, Bd. 88, Pag. 57. aus Journal de Chemie médicale. (März 1843, S. 141.)

**) Erhalten durch Schmelzen von kohlensaurem Kali mit Antimonsäure (oder Salpeter mit metallischem Antimon) und Lösung im Wasser.

so fällt dieses dadurch als antimonsaures Natron nieder, welches man auswässert und glüht. Da es in 100 Theilen aus 84,39 Antimonsäure und 15,61 Natron besteht, so lässt sich hiernach die Menge des letzteren berechnen.)

9. Soda. Sie muss gereinigt und wasserfrei sein. Letzteres erreicht man durch eine Calcination; verwendet man krystallisierte Soda, so muss die Calcination in sehr gelinder Wärme (nicht in der Hitze) beginnen, bis der grösste Theil des Wassergehalts erst abgeschieden ist. Sie kann auf gleiche Art, wie die Pottasche, auf ihren Gehalt an kohlensaurem Natron geprüft werden. Nur wiegt man 242 Probierpfund calcinierte Soda zu einer Probe ein, damit jedes Pfund der entwichenen Kohlensäure einem Procente kohlensauren Natrons entspricht. Die käufliche Soda ist ausserdem nicht selten durch etwas unterschwefligsaures und schwefligsaures Natron verunreinigt, welches man daran erkennt, dass die Auflösung einer solchen Soda eine mit wenig chromsaurem Kali gefärbte Schwefelsäure grün färbt.

Die Soda kann in einzelnen Fällen die Pottasche bei den dokimastischen Proben vertreten. Im Allgemeinen steht die Soda der Pottasche jedoch als flussbeförderndes und besonders als Entschwefelungsmittel nach; so kann sie z. B. bei den Bleiproben die Pottasche als Entschwefelungsmittel nur unvollständig ersetzen.

10. Schwarzer Fluss, weisser Fluss, roher Fluss. Diese Flussmittel gehören zu den ältesten, welche die Probierer anwandten. Weissen Fluss erhält man, wenn gleiche Theile Weinstein und Salpeter, schwarzen Fluss, wenn 1 Theil Salpeter mit 2—3 oder mehr Theilen Weinstein verpufft werden. (Gewöhnlich nimmt man 1 Theil Salpeter und 3 Theile Weinstein.) Die feingestossenen und genauen Gemenge zu beiden Flüssen nennt man, ehe sie verpufft worden, rohen Fluss.

Nachdem Salpeter und Weinstein für sich fein gepulvert und gesiebt sind, werden sie genau zusammengerieben und nun das Verpuffen auf die Art ausgeführt, dass man das Gemenge nach und nach in einen vorher bis zu schwacher Rothgluth erhitzten Thontiegel trägt, welcher nach jedem Nachtragen leicht zugedeckt wird. Man kann auch, doch weniger gut, schon die Verpuffung einleiten, wenn man den rohen Fluss in einem bis

etwa zu $\frac{2}{3}$ damit angefüllten Tiegel mit einer glühenden Kohle oder einem solchen Eisen berührt. Das Verpuffen kann nur im Freien oder unter einer sehr gut ziehenden Esse vorgenommen werden, da die Weinsteinsäure mehrere verschiedene empyreumatische flüchtige Körper bei ihrer Zersetzung in Menge entwickelt.

Beim weissen Flusse reicht der Salpeter vollständig aus, um alle bei der Verkohlung des Weinsteins sich bildende Kohle zu verbrennen und es ist deshalb das Product nach dem Verpuffen kohlensaures Kali und zwar fast ganz reines, wenn gereinigter Weinstein und reiner Salpeter angewendet wurden. Bei ungereinigtem Weinstein und Salpeter enthält das entstehende neutrale kohlensaure Kali mehrere (bis etwa 10) Procente kohlensaurer Kalkerde aus dem Weinstein und alle Nebenbestandtheile des Salpeters. Nur wenn das Verpuffen in sehr hoher Temperatur vorgenommen wurde, hat man wohl Cyankalium im weissen Flusse wahrgenommen. Dieser Bestandtheil ist keineswegs schädlich, sondern er vermehrt die zersetzende und reducierende Wirkung. Im Übrigen wirkt der weisse Fluss der Pottasche völlig gleich und wird solche daher fast ganz allgemein dem weit theurern weissen Flusse vorgezogen.

Beim schwarzen Flusse reicht die Salpetermenge nicht zur Verbrennung aller Kohle aus dem Weinsteine hin; es verbleiben daher, je nachdem man 2, $2\frac{1}{2}$ oder 3 Theile Weinstein genommen hat, etwa 5, 8 bis 12 Procent Kohle nach dem Verpuffen im schwarzen Flusse zurück, welche mit dem entstandenen neutralen kohlensauren Kali auf die innigste Weise vermengt sind, inniger, als durch ein mechanisches Ineinanderarbeiten zu erreichen möglich wäre. Die Kohle hindert bei der Anwendung des Flusses das Flüssigwerden der Probe nicht und soll sie die Reduction der Metalloxyde bewirken oder befördern.

Schmelzung und Reduction, mitunter auch Entschwefelung, sind da Zweck, wo man schwarzen Fluss anwendet, und je nach der speciellen Beschaffenheit der Proben kann entweder ein grösseres oder geringeres Verhältnis der Kohle zum kohlensauren Kali vortheilhafter sein, wonach es sich dann richtet, ob man 2, $2\frac{1}{2}$, 3 oder mehr Theile Weinstein auf 1 Theil Salpeter anzuwenden hat. Als allgemeine Regel kann man angeben je strengflüssiger

die Probe, desto mehr Kali, je mehr zu reducierendes Metalloxyd, desto mehr Kohle und zwar um so mehr Kohle, je mehr Sauerstoff das Oxyd enthält.

In vielen Fällen reicht man statt des schwarzen Flusses mit einer Mengung von Pottasche und Holzkohlenstaub in einem passlichen Verhältnis zu einander recht gut aus, besonders, wenn die Mengung vor der Anwendung durch ein Sieb geschlagen, oder sonst sehr innig gemacht wird. Statt des Kohlenstaubes kann man auch wohl eine entsprechende (etwa 2—4fach grössere) Menge Stärkemehl mit der Pottasche versetzen, welches sich aus den oben angegebenen Eigenschaften des Stärkemehls erklärt.

Als ganz allgemeine Regel für die Anwendung des schwarzen Flusses und der ihm ähnlich oder gleich wirkenden Gemenge hat man zu beobachten, dass die Probiergefässe nie mehr als zu $^2/_3$ angefüllt werden dürfen, da stets das Schmelzgut sich aufblähet, d. h. gasförmige Körper entwickelt, wenn Kohle zugegen ist.

Schwarzer und weisser Fluss ziehen noch um etwas leichter Feuchtigkeit an, als Pottasche. Sie müssen daher noch sorgfältiger als diese aufbewahrt werden oder noch besser und auch allgemein in Anwendung ist es, nur die Gemenge zu denselben, den rohen Fluss, in Vorrath aufzubewahren und erst zum jedesmaligen Gebrauche den Bedarf zu verpuffen. Nach dem Verpuffen muss der fertige Fluss erst nochmals zerstossen und fein aufgerieben werden.

Gewöhnlich genügt es, zu diesen Flussmitteln guten rohen Weinstein zu nehmen. Dagegen wird der Salpeter nur so rein verwendet, dass er mindestens 90 und einige Procente reines salpetersaures Kali enthält.

11. Salpeter. Sein Gebrauch für die dokimastischen Proben, ausser zu schwarzem Fluss, ist sehr eingeschränkt; ist er unrein, so ist es leicht, ihn durch Umkrystallisieren so weit zu reinigen, dass er nur 2—3 Procent fremdartige Theile (namentlich Kochsalz) zurückhält.

Eine Prüfung des Salpeters auf seinen wirklichen Gehalt an salpetersaurem Kali hat, ausser für seine Anwendung als Probiermaterial, mitunter noch

ein anderweitiges Interesse, so z. B. für den Bergmann Behufs der Bereitung des Grubenpulvers, für den Eisenhüttenmann Behufs Anfertigung der Emaillen &c. Von den zur Prüfung des Salpeters vorgeschlagenen Prüfungsmethoden ist die von Huss angegebene und in fast alle Lehrbücher der technischen Chemie übergegangene am annehmbarsten. Sie beruhet darauf, dass eine Auflösung von unreinem Salpeter in heissem Wasser beim Erkalten um so eher krystallisiert, je weniger sie mit fremden Salzen verunreinigt ist. Huss löset zu diesem Zweck 40 Theile des ganz trocknen Salpeters in 100 Theile reinem Wasser durch mässiges Erwärmen auf. Haben sich hierbei unlösliche Stoffe (zum Theil organischen Ursprungs beim rohen Salpeter) abgesetzt, so muss die Lösung durch Filtration geklärt werden. Jetzt bringt man in die Auflösung ein sehr empfindliches Thermometer; man muss dieselbe beständig umrühren, damit sich ihre Temperatur nicht auf der Oberfläche und an den Gefässwänden tiefer als in der Mitte erniedrigt. Man beobachtet den Augenblick, in welchem der Salpeter zu krystallisieren anfängt, und bemerkt zugleich am Thermometer die Temperatur, welche die Salzlösung in diesem Moment hat. In der nachfolgenden von Huss entworfenen Tabelle lässt sich dann der Salpetergehalt in der der Prüfung unterworfenen Salpetermenge erkennen. Sollte eine Probe bei + 8° R. nicht krystallisieren wollen, so ist der Salpeter sehr unrein. Man untersucht ihn dann, indem man denselben mit gleichen Theilen ganz reinen Salpeters mengt und dann aufs Neue derselben Prüfung unterwirft, von deren Resultat man den zugesetzten Salpeter in Abzug bringt. Für die Ausübung dieser Proben ist zu bemerken, dass der Salpeter sehr fein aufgerieben sein muss, damit er sich schnell in der abgewogenen Wassermenge auflöse. Man darf ferner nicht zu kleine Quantitäten zu einer Probe abwiegen. (2½ Loth Civilgewicht Salpeter und 6¼ Loth Wasser oder 5 Loth Salpeter und 12½ Loth Wasser sind passliche Quantitäten.) Während des Auflösens und Filtrierens muss man eine Wasserverdampfung vermeiden, daher das Wasser nicht zu hoch (über 50—55°) erwärmen, weil sonst der Gehalt unrichtig zu hoch ausfällt, welches auch der Fall ist, wenn man während des Abkühlens nicht gut umrührt. Am geeignetsten sind mit Alkohol gefüllte Thermometer, weil sich in den betreffenden Temperaturgraden Alkohol 8 Mal mehr ausdehnt, als Quecksilber; mit ersterem gefüllte Thermometer also ein genaueres Ablösen möglich machen. Die nachfolgende Tabelle hat den Fehler, dass bei ihrer Entwerfung übersehen wurde, dass Wasser, welches bereits Kochsalz aufgelöst enthält, mehr Salpeter auflöst als ganz reines; sie gibt daher bei unreinerm, stark mit Kochsalz verunreinigtem Salpeter zu wenig an letzterem an *). Dieser Fehler gleicht sich aber für die Praxis dadurch aus, dass man beim Reinigen und Umkrystallisieren aus solchen unreinen Sorten auch nicht mehr Salpeter gewinnt, als die Probe angibt.

---

*) Vergleiche noch Karsten: Über das merkwürdige Verhalten, welches die Salze bei ihrer gemeinschaftlichen Auflösung im Wasser befolgen. Berlin 1841.

Wenn eine Auflösung des gewöhnlichen Salpeters bei nachstehenden Graden nach dem 80theil. Thermomet. zu krystallisieren anfängt:	so sind in 100 Theilen des untersuchten Salpeters an reinem salpetersauren Kali nachstehende Gewichtstheile enthalten :	Fortsetzung. Grade nach Réaumur	Salpeter-Procente
Réaumur + 8	55,7	+ 14¼	75
8¼	56,3	14½	75,9
8½	57	14¾	76,8
8¾	57,7	15	77.7
9	58,4	15¼	78,6
9¼	59,1	15½	79,6
9½	59,8	15¾	80,5
9¾	60,5	16	81,5
10	61,3	16¼	82,4
10¼	62	16½	83,4
10½	62,8	16¾	84,4
10¾	63,5	17	85,4
11	64,3	17¼	86,4
11¼	65	17½	87,4
11½	65,8	17¾	88,4
11¾	66,6	18	89,5
12	67,4	18¼	90,6
12¼	68,2	18½	91,7
12½	69	18¾	92,9
12¾	69,8	19	94
13	70,7	19¼	95,2
13¼	71,5	19½	96.4
13½	72,4	19¾	97,6
13¾	73,2	20	98,8
14	74,1	20¼	100.

12. Kochsalz. Ausser zu den Silberproben auf nassem Wege dient es vorzugsweise bei Tiegelschmelzungen und wirkt es hier theils den Fluss befördernd, theils auf eine eigenthümliche Art als Decke für ein Schmelzgut. Die Kochsalzdecke schmilzt gewöhnlich leichter, als das Schmelzgut (die Beschickung) selbst, und hierdurch hindert oder erschwert sie, besonders im Anfange, den Luftzutritt zu den Proben. Ausserdem erschwert die Kochsalzdecke ein Aufblähen des Schmelzgutes und reinigt nicht allein die aus der Probe aufsteigenden Gase von etwa mit aufgerissenen mechanischen Theilchen, sondern sie wäscht auch, wenn ein Aufblähen stattgefunden hat, die Tiegelwände beim Niedersinken wieder ab, so dass an ihnen keine Theile des Schmelzgutes, besonders keine kleinen vereinzelten ausgeschiedenen Metallkügelchen, hängen bleiben können.

Das gewöhnliche Küchensalz ist im Allgemeinen für den

Probierer genügend rein, obgleich es noch etwas durch schwefelsaure Salze, besonders aber durch Chlorcalcium und Chlormagnesium verunreinigt ist, welche letztern beiden Beimengungen das Feuchtwerden des Kochsalzes an der Luft durch Wasseranziehung hervorrufen. Selten pflegt auch ein geringer Eisengehalt zu fehlen. Theils um diese angezogene Feuchtigkeit zu entfernen, besonders aber, um ein Decrepitieren des Kochsalzes im Probentiegel selbst zu vermeiden, weil hierdurch mechanische Verluste durch ein Herausschleudern entstehen können, muss alles bei Schmelzungen anzuwendende Kochsalz zuvor einer dunkeln Rothgluth (in einem Kasten von Eisenblech, etwa in der Form eines Kaffeebrenners) ausgesetzt werden, bis alles Verknistern aufgehört hat. Hierbei wird das Chlormagnesium zerstört und abgeknistertes Kochsalz pflegt keine Feuchtigkeit wieder anzuziehen.

Da sich Kochsalz bei Weissgluth leicht verflüchtigt, so kann man aus dem Gewichte der bei Anwendung desselben erhaltenen Schlacke keine richtigen Schlüsse ziehen; dieses gilt aus gleichem Grunde für mehrere Flussmittel.

13. Borax. Er ist deshalb der wichtigste der flussbefördernden Zuschläge, weil er mit Kieselsäure den Metalloxyden und Erden leichtschmelzige Verbindungen liefert. Er ist ebenfalls, wie Kochsalz, in der Weissgluth etwas flüchtig. Sein Gebrauch ist für sehr viele Proben erforderlich. Für die gewöhnlichen Zwecke genügt er von der Reinheit, wie er im Handel geliefert wird, nur muss er vor der Anwendung von seinem Wassergehalte befreit, calciniert werden. Er kömmt mit 10 und mit 5 Atomen Krystallwasser verbunden vor; die erstere Sorte verwittert langsam an der Luft (überzieht sich mit einer weissen undurchsichtigen und mehlartigen Kruste) und enthält 47,1 Procente Krystallwasser, die zweite Sorte krystallisiert in Octaedern, verwittert nicht und enthält nur 30 Procent Krystallwasser. Dieses Verhalten ist für die dokimastischen Proben selbst gleichgültig, aber für den Ankauf wichtig. Beim Calcinieren blähet sich der Borax durch das entweichende Wasser sehr stark auf und würde, ungebrannt benutzt, bei den Proben deshalb leicht mechanische Verluste herbeiführen. Wird Borax bei

mässiger Rothgluth gebrannt, so bildet er eine poröse, leicht zerreibliche Masse, gebrannten oder calcinierten Borax. Bei noch etwas höherer und anhaltenderer Hitze verliert er die letzten Wassertheile und schmilzt zu einem wasserklaren Glase, dem Boraxglase, zusammen. Man wendet den Borax sowohl gebrannt, als geschmolzen an. Letzteres ist vorzuziehen. Er wird sehr fein gepulvert und trocken aufbewahrt. Beim Schmelzen würde der Borax nicht verunreinigt werden, wenn man hierzu Tiegel von Silber oder Platin anwendete, doch schadet für die dokimastischen Zwecke die geringe Verunreinigung durch einen Thontiegel nicht, besonders wenn man in demselben Tiegel viele Schmelzungen nach einander anstellt und den Borax nicht unnöthig lange im Flusse erhält. Der geschmolzene Borax wird ausgegossen. Wird er auf die gewöhnlichen Eingussbleche ausgegossen, so muss er mit einem umgekehrten Tiegel oder Scherben bedeckt werden, weil er beim Erkalten stark rissig wird und zerspringt, wobei leicht ein Verlust durch Abspringen kleiner Theile entstehen würde; am kürzesten giesst man den Borax sogleich in den eisernen Mörser aus, in dem er zerstossen werden soll, und bedeckt diesen mit dem Schliessdeckel.

14. Flussspath. Es werden reine Stücke des Minerals ausgewählt und solche vor der Anwendung sehr fein zerpulvert. Der Flussspath wirkt bei den Proben, zu denen er verwandt wird, dem Boraxglase sehr ähnlich, jedoch erst in einer höheren Temperatur, als im Muffelofen erreicht werden kann. Obgleich er für sich nicht flüchtig ist, so wird er doch durch Kieselerde bei Weissgluth so zersetzt, dass flüchtiges Fluorsilicium gasförmig entweicht, während sich kieselsaure Kalkerde bildet. Das Gewicht einer bei seiner Anwendung erhaltenen Schlacke lässt demnach auf die Menge der in einem Probiergute enthaltenen Schlacke gebenden Bestandtheile keine sichere Schlüsse machen.

15. Ordinaires (weisses) Glas. Es stehet in seiner Schmelzbarkeit zwischen Flussspath und Borax. Da es aber eine bereits mehr oder weniger mit Kieselerde gesättigte Verbindung ist, so kann es nur durch fast rein mechanische Wirkung zur Beförderung der Schmelzbarkeit eines Probierguts beitragen. Es

dient mehr selbständig als Schlacke oder als Decke. [Seine Anwendung ist beschränkt, bei einzelnen speciellen Proben soll das Nähere darüber angegeben werden. Man wähle ein leichtflüssiges Glas, welches frei von leicht reducierbaren Metalloxyden ist, namentlich frei von arseniger Säure und Bleioxyd.

16. Kalkerde. Der Anwendung der reinen Kalkerde als Zuschlag stehen für die gewöhnliche Praxis unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen, da sie zu schnell an der Luft verändert wird, d. h. Kohlensäure und Wasser anzieht. Man wendet daher stets eine sehr reine, fein gepulverte kohlensaure Kalkerde an, z. B. reinen Marmor, abgeknisterten reinen Kalkspath, auch wohl sehr reine Kreide. Ob der kohlensaure Kalk fremde (kohlensaure) Metallsalze enthält, zeigt sich am einfachsten durch ein Weissglühen desselben, wo er dann durch das Metalloxyd gefärbt wird. Kersten fand in mehreren farblosen durchsichtigen Kalkspathvarietäten von Freiberg 1—2 Procent kohlensaures Manganoxydul, auch viele der Harzer weissen Kalkspathe (auch solche von Andreasberg) zeigen durch die Farbe nach dem Brennen sehr auffallend einen Eisen- und Mangangehalt. Dergleichen Sorten sind als Zuschlag, besonders zu den Eisensteinsproben, völlig zu verwerfen. Eine andere sehr häufige Verunreinigung des natürlichen kohlensauren Kalkes ist kohlensaure Talkerde, Thonerde und Kieselerde. Die kohlensaure Talkerde kann oft nützlich sein und geringe Beimengungen von Thon- und Kieselerde schaden für die gewöhnlicheren Fälle nicht. Unreine Kalksteinsorten sind als Probiermaterial zu verwerfen, am geeignetsten sind die bei Bildhauerarbeiten abfallenden reinen Marmorstücke.

Die Kalkerde dient vorzugsweise, um ein für die Schlackenbildung günstiges Erdenverhältnis im Probiergute herzustellen; will man aus dem bei der Probe gefundenen Schlackengewichte Schlüsse ziehen: so hat man vor der Anwendung genau zu untersuchen, wieviel der vorliegende kohlensaure Kalk durch anhaltende Weissgluth am Gewichte verliert. Für Untersuchungen auf Bildung von Silicaten und Schmelzbarkeit derselben muss der Kalkstein zuvor einer genauen Analyse unterworfen werden. Für die gewöhnlichen Eisensteinsproben genügt es, sich zu

erinnern, dass reiner kohlensaurer Kalk 56 Procent reine Kalkerde enthält.

17. Thonerde, Thon. Die Thonerde dient wie die Kalkerde vorzugsweise als Zusatz, um ein für die Schlackenbildung günstiges Erdenverhältnis im Probiergute zu erreichen. Sie wird nicht im reinen Zustande verwendet. Man benutzt einen geschlämmten, sich weiss brennenden Porzellan- oder Pfeifenthon und hat für die gewöhnliche Anwendung zu berücksichtigen, dass diese Thonsorten mehr Kieselerde als Thonerde enthalten, manche Sorten enthalten auch geringe Mengen Talkerde, die weniger feuerfesten auch Kalkerde und wenig Alkali. Will man den Thon blos als Bindemittel für die Anfertigung der Kohlentiegel benutzen, so genügt die Überzeugung, dass er beim Brennen gar nicht oder nur höchst schwach gefärbt wird. Um einfache Schlüsse aus dem Gewichte der bei den Proben fallenden Schlacke auf die Menge der im Probiergute enthaltenen Schlacke gebenden Bestandtheile zu ziehen, genügt die Bestimmung, wie viel der Thon durch anhaltende Weissgluth am Gewichte verliert. Will man ihn zu Silicatbildungen von bestimmter Zusammensetzung benutzen, so müssen vorher seine Bestandtheile durch eine Analyse genau quantitativ ermittelt sein.

18. Kieselsäure, Quarz. Der Zusatz von Kieselerde bezweckt stets die Erzeugung eines Silicats. Ihre Anwendung wird bei den einzelnen Proben gezeigt. Man benutzt als Kieselsäure reine Quarzstücke, welche man scharf ausglüht und noch heiss im Wasser ablöscht, wodurch sie leichter pulverisierbar werden. Sollte man nur über einen Quarz verfügen können, welcher sich gelb oder röthlich brennt, so kann man das Eisenoxyd &c. durch Digerieren mit ordinärer (nicht chemisch reiner) Salzsäure und nachheriges Aussüssen entfernen. Für manche Proben, z. B. auf Blaufarbenglas, ist es nothwendig, dass zuvor jeder Eisengehalt auf diese Art entfernt wird. Alle Kieselerde muss sehr fein gepulvert und gesiebt angewendet werden. Für manche Schmelzversuche ist sie dann nochmals zur Entfernung aller Feuchtigkeit durchzuglühen. Über einige Silicate der Thon- und Kalkerde siehe die Proben auf Eisen.

nach Art der Bleikugelformen anzuwenden, nur lässt man dann die Form so einrichten, dass mehrere ganze oder halbe Kugeln gleichzeitig gegossen werden können; auch muss man für verschiedene Gewichte der Bleistücke mit verschiedenen Formen versehen sein; z. B. für die Anstellung der Gold- und Silberproben auf der Capelle bedarf man höchstens 10 solcher Formen, welche Bleistücke von dem 2-, 3-, 4-, 6-, 8-, 10-, 12-, 14-, 16- und 32fachen Gewichte der Probiermark liefern.

20. Bleiglätte. Ihrem Gebrauche liegen verschiedene Zwecke zum Grunde: man will durch sie die Bleimenge bestimmen, welche ein Brennmaterial zu reducieren vermag, oder man will durch ihren Zuschlag ein leichtflüssiges Silicat erzeugen oder man will sie, da sie bei verhältnismässigem Zusatze alle Schwefelmetalle zerlegt, als Entschwefelungsmittel benutzen und dergl. In Bezug auf die erforderliche Reinheit derselben gilt ebenfalls das beim Bleie Angeführte; auch kann sie nöthigenfalls auf die obige Weise entsilbert werden. Soll sie zur Ermittelung des Silbers in einem Probiergute dienen, so muss man ihren etwaigen Rückhalt an edlen Metallen dadurch ermitteln, dass man sie wie eine Bleiprobe behandelt und aus dem ausgeschiedenen Blei das Silber durch Cupellation abscheidet. Ein Silberrückhalt in der Probierglätte ist aber noch störender als im Probierbleie. Die Glätte muss gleichförmig in ihrer ganzen Beschaffenheit, frei von allen etwa eingemengten Bleikörnchen, wie auch fein aufgerieben und gesiebt sein.

21. Bleiglas. Man versteht hierunter ein kieselsaures Bleioxyd, welches durch Zusammenschmelzen von 2—4 Theilen Glätte und 1 Theil Kieselerde gebildet wird. Beim Zusammenschmelzen hat man alles zu vermeiden, was eine Bleireduction veranlassen könnte Es wurde in frühern Zeiten mehr angewandt als jetzt; es dient besonders da statt der Glätte als Zuschlag, wo man bei an Kieselerde armen oder ganz freiem Probiergute ein leichtes Durchfressenwerden der Tiegel befürchtet oder die Probe Erden und Metalloxyde enthält, welche mit Glätte allein weniger leicht geschmolzene Verbindungen geben, als wenn diese nun auch im Bleiglase Kieselerde mit zubringt. Hat man kein Blei-

[illegible] damit [illegible]
[illegible] völlig [illegible]
[illegible] auf einer [illegible]
trocknet und nun [illegible]
bestes Russisches [illegible]
dünne Kupferbleche erhalten [illegible]
aus Kupfervitriol [illegible]
höchst unbedeutende Mengen [illegible]

proben auf der Capelle bedarf man kein chemisch reines Kupfer, weil diese Proben bei dem reinsten Kupfer dennoch Resultate liefern, welche weit mehr differieren, als die Menge der in den bessern dünnen Kupferblechen des Handels vorhandenen fremden Bestandtheile beträgt. Doch hat man auch zu diesem Zwecke auf die Anwendung eines möglichst reinen Kupfers zu sehen.

25. Silber. Das Silber, welches man zu den Goldproben verwendet, braucht nicht ganz chemisch rein zu sein, kleine Mengen von Blei und Kupfer schaden nicht, doch darf ihre Menge 2 Tausendtheile nicht übersteigen. Man kann demnach brandfeines Silber zu den Goldproben verwenden; dagegen muss es von Gold völlig frei sein. Es darf bei einer Prüfung, zu der man mindestens 3 Probiermark, besser noch etwas mehr, eingewogen hat, nicht die entfernteste Spur Gold erkennen lassen; beim Auflösen desselben in mässig starker, chemisch reiner Salpetersäure darf nicht eine Spur Rückstand bleiben. Man stellt sich dieses Silber, hat man kein goldfreies Brandsilber, selbst dar, entweder aus der salpetersauren Silberauflösung, welche man von vorgängigen Goldproben angesammelt hat oder man löst brandfeines Silber in mässig starker und völlig reiner Salpetersäure auf und verdünnt dann die Auflösung mit wenigstens gleichem Volumen reinen Wassers. Nachdem man der Lösung zum Absetzen des Goldes Zeit gelassen hat, wird sie durch ein doppeltes Filter gegeben und nun durch eine klare Kochsalzlösung vollständig zersetzt. Das Chlorsilber wird mit reinem Wasser zu wiederholten Malen ausgewässert, bis dieses unverändert wieder abgegossen oder mit einem Heber weggenommen werden kann. Blutlaugensalz darf nicht die geringste röthliche Färbung mehr in ihm hervorbringen (Kupfer). Das gewonnene Chlorsilber kann auf mehrfache Art reduciert werden; man legt in die feuchte Masse Eisen- oder Zinkstäbe, fügt Schwefelsäure in hinreichender Menge hinzu, um eine schwache Wasserstoffentwicklung zu unterhalten, und lässt sie einige Tage unangerührt stehen. Nach beendigter Zersetzung wird der Rest des Eisens oder Zinks weggenommen, das reducierte Silber zuerst mit schwefelsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser gut ausgesüsst. Darauf schmilzt man es nach dem Trocknen mit calciniertem Borax,

dem man Pottasche oder etwas Salpeter zusetzen kann, bei anfänglich langsam steigender Hitze im Windofen oder vor dem Gebläse ein, giesst es zu dünnen Zainen aus oder körnt es durch Eingiessen in bewegtes Wasser. Ist man nicht überzeugt, dass das zu benutzende Zink völlig von Blei frei ist, so ist Eisen zur Zersetzung des Chlorsilbers vorzuziehen. Hat man Gelegenheit, die Zaine unter einem Walzwerke bis zu Blechen von solcher Stärke auszustrecken, dass sich davon Theile mit der Scheere leicht wegnehmen lassen, so ist dieses einem Körnen bei weitem vorzuziehen. Die Körner müssen vor dem Abwiegen schwach geglüht werden, um alles Wasser aus den Poren auszutreiben. Die ausgeblechten Zaine müssen an der Oberfläche völlig rein abgekratzt werden.

Statt obiger Reduction kann man auch das Chlorsilber trocknen und dann mit schwarzem Fluss oder mit 70 Procent Kreide und 5—6 Procent Kohlenstaub vermengt im Tiegel reducieren. Die Reduction mit Kreide verlangt jedoch eine ziemlich starke Hitze. Das nun auf einem dieser Wege dargestellte Silber ist jedoch niemals ohne besondere vorgängige Prüfung als wirklich frei von Gold anzunehmen.

Zu den Silberproben auf nassem Wege bedarf man absolut chemisch reines Silber. Man darf für die Darstellung desselben keine Mühe scheuen, da von der völligen Reinheit des Silbers ganz wesentlich die Verlässigkeit des Resultats abhängt, welches man durch diese nassen Proben erhält. Das Chlorsilber, welches man wie oben oder bei der Ausübung der nassen Silberprobe selbst gewinnt, wird auf eine der oben angegebenen Arten reduciert. Es ist aber gewöhnlich nichts weniger, als schon völlig chemisch rein; es kann, besonders wenn man Chlorsilber von der nassen Silberprobe nahm, noch mit Gold, auch mit Spuren von Kupfer und Blei verunreinigt sein. Man muss das Auflösen des Silbers, Filtrieren der Lösung, Niederschlagen, Aussüssen und Reducieren des Chlorsilbers noch 1—2 Mal wiederholen, um von der völligen Reinheit des Silbers überzeugt sein zu können. Gekörntes Silber ist für die nassen Silberproben nicht zu gestatten, man muss es in dünnen Blechen herstellen, welche sich leicht mit der Scheere zerschneiden lassen.

Zu einigen anderen Zwecken, z. B. zur Ansammlung des Bleies aus einem bleiarmen Probiergute bedarf man nur gutes brandfeines Silber.

26. Gold. Man bedarf reines Gold als Zusatz zur Untersuchung einiger Gold und Platin enthaltenden Legierungen, wie auch zu Controllversuchen für die Goldproben. Man stellt es aus einem bereits möglichst reinen Golde dar. Dieses wird zu einem Bleche ausgeplattet, in Königswasser mit Vermeidung eines unnöthigen Säurezusatzes in mässiger Wärme aufgelöst und die Lösung im Wasserbade so lange abgedampft, als noch saure Dämpfe entweichen. Hierauf verdünnt man die Lösung sehr stark mit destilliertem Wasser und filtriert sie von dem ausgeschiedenen Chlorsilber ab. Diese Verdünnung mit Wasser ist wesentlich, weil sich Chlorsilber in starker Säure zwar zum Theil auflöst, aber durch gehörige Verdünnung mit Wasser sich wieder ausscheidet. Das Gold wird nun aus der Auflösung, welche man vorher mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, durch eine reichlich zugegossene Auflösung von reinem oxydfreien Eisenvitriol metallisch niedergeschlagen. Wenn nach einiger Zeit kein Niederschlag mehr entsteht, so lässt man das Gold sich absetzen, giesst die Flüssigkeit ab, und digeriert das Gold noch etwas mit Chlorwasserstoffsäure, wäscht es dann vollständig aus und schmilzt es mit etwas Borax und Salpeter im Thontiegel zusammen. Hat man ein unreineres Gold zu obiger Arbeit nehmen müssen, so ist es gut, die Arbeit nochmals mit dem gewonnenen Golde zu wiederholen, um solches völlig rein zu erhalten. Kandelhardt *) wählt zur Auflösung ein von Kupfer freies Gold und bewirkt die Auflösung desselben in Königswasser, welches aus 2 Theilen Chlorwasserstoffsäure und 1 Theil Salpetersäure besteht und mit Wasser verdünnt wird, im Schatten an einem kühlen Orte ohne Erwärmung. Hierzu sind dann mehrere Wochen erforderlich. Er sucht einen Säureüberschuss zu vermeiden und hält die Auflösung in der Kälte für eine nothwendige Bedingung, um das Gold frei von Silber zu gewinnen, da

*) Entwurf zur Instruction wegen eines gemeinsamen Probierverfahrens beim Golde unter den Zoll- und Münz-Vereins-Staaten. Berlin 1841.

auch erwärmtes Königswasser schon etwas Chlorsilber auflöst. Die gewonnene Auflösung wird vom Chlorsilber abfiltriert, mit dem mehrfachen Gewichte Wasser versetzt und bleibt dann mehrere Tage ruhig stehen, wodurch sich bisweilen nochmals ein schwacher Niederschlag absetzt, den man durch nochmaliges Filtrieren trennt. Die Lösung wird dann nochmals mit Wasser verdünnt, darauf mit einer Auflösung von Eisenvitriol versetzt und wie oben weiter behandelt.

Ganz kürzlich hat Levol sein Verfahren angegeben*), um reines Gold zu erzeugen und dabei die Reduction des etwa im Königswasser mit aufgelösten Chlorsilbers zu verhindern. Er löst das käufliche Gold in Königswasser, aus 4 Theilen gewöhnlicher Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure von ungefähr 20° Baumé bestehend, auf, filtriert, um das niedergeschlagene Chlorsilber zu trennen, und setzt der Flüssigkeit Antimonchlorür zu, welches vorher mit so viel Salzsäure vermischt wurde, dass es von dem Wasser, welches das Goldchlorid hält, nicht getrübt werden kann. Sollte dieses doch der Fall sein und ein weisser Niederschlag erscheinen, so könnte derselbe mittelst Salzsäure leicht wieder aufgelöst werden und es hätte dies sonst keinen Nachtheil. Die Berechnung der Äquivalente ergibt und die Thatsache bestätigt: dass 177 Antimonchlorür genau 100 Gold reducieren. Es ist aber praktisch besser, 200 Antimonchlorür, also doppelt so viel als Gold, anzuwenden, um so mehr, da ein Überschuss von demselben nicht schaden kann. Nach einigen Stunden ist die Reduction geschehen, besonders wenn man etwas erwärmt. Man bringt das reducierte Gold auf ein Filter, wäscht es zuerst mit schwacher Salzsäure, dann mit Wasser aus und schmilzt es in einem irdenen Tiegel mit etwas Salpeter und Borax. (Die aus Antimonchlorid bestehende abfiltrierte Flüssigkeit kann durch Kochen über metallischem Antimon wieder in ihren vorigen Zustand zurückgeführt und also immer wieder benutzt werden.)

V. Nehmen und Vorrichten des Probierguts.

Da man durch die dokimastische Probe aus sehr kleinen Gewichtsmengen den Gehalt finden will, den eine fast stets in sehr bedeutendem Verhältnisse grössere Menge des Körpers, von dem Probe genommen werden soll, enthält: so kann man

*) Aus dem Echo du monde savant. 1843. No. 29. in Dinglers polytechn. Journal, Bd. XCI. Pag. 232.

nur dann von dem Resultate selbst der gerathensten Probe überhaupt einen richtigen Schluss machen, wenn man die Überzeugung hat, dass die kleine Menge des Probierguts, welche man zur Probe verwendet, auch ganz genau der Zusammensetzung der grösseren Menge conform ist. Dem angehenden Probierer muss sehr empfohlen werden, hierauf seine volle Aufmerksamkeit zu verwenden, da jede Ausführung von Proben verlorene Mühe wird, wenn diese Vorbedingung nicht erfüllt ist. Nur in wenigen Fällen soll der Probierer den Gehalt eines einzelnen Handstücks von einem einartigen Körper finden und dann hat man nur das Probestück in sehr kleine Stückchen zu trennen und jedes einzeln zu besehen, ob nichts Fremdartiges (Bergart &c.) anhafte und weggenommen werden müsse.

Ein richtiges Probiergut zu nehmen ist häufig bei Metallen, Legierungen &c. leichter, als wenn Haufwerke von Erzen, Schlacken &c. vorliegen. Soll von Metallen und Legierungen Probe genommen werden und ist man von der gleichartigen Beschaffenheit des zu untersuchenden Stückes (Barrn, König, Zain &c.) überzeugt, so wird die zu der Probe erforderliche Menge mit einem Hohlmeissel ausgehauen, mit einer Scheere abgeschnitten &c. und auf einem polierten Amboss zu einem dünnen Blättchen ausgeplattet, von dem man die erforderliche Menge dann einwiegt. Können verschiedene Theile der Legierung einen ungleichen Gehalt haben, so werden entweder von den verschiedenen Stellen Stücke für eine Probe weggenommen (z. B. Ober- und Unterprobe bei Barrn, brandfeinen Testsilbern &c.) und der Gehalt der verschiedenen Stücke besonders untersucht und mit einander verglichen, oder die sämmtlichen und verhältnismässig grossen Stücke werden zusammengeschmolzen und nun erst davon zur Probe abgewogen. Die geschmolzenen Metallbarrn sind auf der Mitte ihrer Oberfläche mitunter etwas rauh, eingesunken, auch wohl etwas porös und hier am leichtesten mit geringen Mengen fremdartiger Körper mechanisch verunreinigt. Das Probiergut von dieser Stelle wegzunehmen kann daher leicht zu Irrthümern führen; man haut es, etwa in gleichem Abstande von der Mitte und der Kante und gern etwas tief aus, oder nimmt mittelst eines Bohrers, mit dem man bis

in die Mitte des Barrns vordringt, eine zur Probe genügende Quantität Bohrspähne weg. Legierungen, welche an den verschiedenen Stellen merklich verschiedene Gehalte zeigen, werden am besten und sichersten umgeschmolzen und, während sie dann im heissen gleichförmigen Flusse sind, wiederholt umgerührt und eine kleine Menge für die Probe ausgeschöpft. Bei einem solchen Umschmelzen müssen dann alle Vorsichtsmassregeln angewandt werden, welche dazu beitragen, Alles zu entfernen, was störend auf die Beschaffenheit der Legierung einwirken kann. Regel wird in vielen Fällen ein möglichst vollkommenes Abhalten der atmosphärischen Luft &c. sein. Man muss aber immer die besondere Beschaffenheit der Legierung berücksichtigen. Wird eine Probe von einer Legierung ausgeschöpft oder hat man sonst von einer geschmolzenen metallischen Verbindung Probe zu nehmen: so erleidet dieselbe, je nach ihrem Bestande, oft keine merkliche Veränderung, wenn sie in (mit einem Reisigbesen) stark bewegtes Wasser getröpfelt und dadurch granuliert wird. Die erhaltenen Granalien dürfen dann gewöhnlich nur in gelinder Wärme getrocknet werden, damit sie nicht anlaufen oder gar beim Glühen oxydieren. Von den Körnern werden dann die passendsten ausgesucht, nöthigenfalls auf dem polierten Amboss laminiert und zur Probe abgewogen. Dieses Granulieren ist, wenn es sonst zulässig ist, einem Ausgiessen der Schöpfprobe zu kleinen Zainen vorzuziehen, weil auch in einem solchen Zaine durch ungleichförmige Abkühlung, verschiedene Krystallisationskraft der einzelnen Bestandtheile u. dergl. Ungleichförmigkeiten in der Zusammensetzung hervorgebracht werden können.

Da sich spröde Schwarzkupfer gewöhnlich am leichtesten zerkleinen lassen, wenn sie noch fast glühend sind, so nimmt man von ihnen wohl statt einer Schöpfprobe in diesem Zustande kleine Stücke als Probiergut weg, welche dann später noch weiter zerstossen oder ausgebreitet werden müssen.

Von einzelnen sehr harten und mehr oder weniger spröden Körpern muss wohl für die Probe im Stahlmörser etwas zerstossen oder mit der Feile abgenommen werden. In diesem Falle muss dann häufig das Probiergut vor dem Abwiegen noch mit

einem Magnete zur Wegnahme aller hineingebrachten kleinen Eisentheilchen ausgezogen werden.

Zur Untersuchung von Brennmaterialien (Holz, Torf &c.) wendet man wohl feine Sägespähne an, oder nimmt die nöthige Menge mit einer Raspel ab.

Man hat ganz allgemein darauf zu sehen, dass von dem Probiergute sowohl die kleinsten Quantitäten für das Abwiegen leicht weggenommen werden können, als auch dass solches, wenn es für die Probe mit Zusätzen vermengt werden muss, sich im möglichst hohen Grade der mechanischen Zertheilung befinde, damit diese Vermengung vollständig und innig geschehen kann.

Um von Erzen, Zwischenproducten, Schlacken &c. ein richtiges Probiergut zu nehmen, bedarf es oft der sorgsamsten Überlegung. Die Schwierigkeiten, eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten, steigen im Allgemeinen mit der Grösse der Masse, von der sie genommen werden soll, und noch mehr mit der ungleichartigen Beschaffenheit derselben. Sie können so anwachsen, dass man die Masse theilen und von jedem Theile eine oder mehrere Durchschnittsproben nehmen muss. Die Art das Probiergut zu nehmen muss sich nach der Beschaffenheit der Substanz richten und sind hierbei die etwa bereits früher mit ähnlichen oder gleichen Substanzen gemachten zum Theil ganz localen Erfahrungen zu Rathe zu ziehen. In grösseren Bergwerksdistrikten pflegen besondere Gesetze oder diesen gleich wirkende Gewohnheiten zu bestehen, wie das Probiergut von den Erzen, welche die Hütte übernimmt, weggenommen und vorgerichtet werden soll. Oft pflegen die Erze, Schlieche &c., von deren ziemlich gleichförmiger Beschaffenheit man überzeugt ist, bei ihrer Abgabe an die Hütte zu je einem, zwei oder mehreren Centnern auf die Waage gebracht zu werden. Man nimmt dann entweder schon von jedem einzelnen Troge, der auf die Waage gestürzt wird, oder auch nur von jeder einzelnen Abwiegung eine kleine gleichbleibende Quantität weg, damit man eine von allen Theilen der Erzpost weggenommene gleichförmige kleine Erzmenge erhält, welche nun noch besonders genau vermengt, verjüngt und für die Probe vorgerichtet wird. Gewöhn-

lich ist die Grösse der Erzpost, demnach auch die Zahl der Abwiegungen, von denen zu einer Probe genommen werden darf, eine bestimmte, die sich theils nach der Reichhaltigkeit und dem Werthe des Erzes, theils nach der mehr oder weniger gleichartigen Beschaffenheit desselben zu richten pflegt. Wenn die Substanz, von welcher Probe genommen werden soll, nur in gröberen Stücken (allein oder mit kleineren gemengt) vorliegt, z. B. bei Eisensteinen, gerösteten und ungerösteten Blei- und Kupfersteinen u. dergl., so hilft man sich wohl dadurch, dass man vom Umfange und auch aus der Mitte des Haufwerks weit grössere Gewichtsmengen als bei Schliechen, von sehr vielen und verschiedenen Stellen für die vorzurichtende und zu verjüngende Probe wegnimmt. Bei Schlacken kann man, während sie der Hüttenprocess erzeugt, von jedem Abhube &c. ein kleines Stück für das herzurichtende Probiergut zur Seite legen und ansammeln. Am sichersten jedoch oft nicht ausführbar ist es, von einem solchen Haufwerke erst, nachdem es verpocht und vermengt ist, Probe zu nehmen. Von Metallen, Legierungen, Schwefelmetallen kann man, während sie bei einem Processe fallen, von jedem Abstiche &c. etwas für das Probiergut ausschöpfen und ansammeln, um es später zusammenzuschmelzen und zu granulieren oder gemengt zu zerkleinen und zu verjüngen. Bei Schwarzkupfern, Kupfer-, Spur- und Dünnsteinen haut man wohl von jeder einzelnen Scheibe und jedem Bodenstücke eines Abstichs etwas aus. Um von geschmolzenen Kupfersteinen &c. aus dem Heerde eine Probe zu nehmen, bedient man sich auch wohl des Sticheisens. Dieses ist mehrere Fuss lang und mindestens ½ Zoll stark, auch wohl kolbenförmig. Beim Gebrauche darf es nicht heiss, sondern muss nur trocken und ein weniges abgewärmt sein. Es wird auf kurze Zeit in den von Schlackendecke freien Kupferstein gehalten, wo sich durch die plötzliche Abkühlung eine etwa Messerrücken starke Lage des Kupfersteins anlegt, die nach dem Erkalten als Probiergut abgeschlagen wird. Diese Stichproben sind jedoch nicht sehr genau und gar nicht zulässig, wenn der Kupferstein bedeutend bleihaltig ist, da durch das Eisen die Schwefelverbindung leicht zersetzt wird und sich etwas metallisches Blei abscheiden kann. Auf ähnliche Art kann

man eine Stich- oder Tupfprobe von geschmolzenem Gaarkupfer, Brandsilber &c. nehmen.

Die kleinen Mengen, welche man von den zu untersuchenden Posten weggenommen hat, werden nun in Gewichtsmengen (zu deren Bestimmung häufig eine Abschätzung hinreicht), welche den Gewichten der verschiedenen grossen Posten entsprechen, zusammengeworfen und vermengt. Hielt das Haufwerk Feuchtigkeit, so muss erst deren Menge durch eine besondere Nässprobe bestimmt werden, worauf man denn die ganze Menge des Probierguts trocknet. Lässt sich die Substanz zerpulvern, so muss solche, war sie nicht bereits, — etwa durch die Pochwerksaufbereitung, — sehr fein, im Mörser mit Schliessdeckel oder mit einem breiten Hammer auf der Platte des Reibeisens fein zerstossen, zerrieben und genau vermengt werden. Man schüttet sie dann auf einen kegelförmigen Haufen zusammen, legt einen oder mehrere senkrechte Schnitte durch dessen Axe und nimmt $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ der Masse zur weiteren Zubereitung weg, oder man breitet sie gleichförmig auf einer Fläche (Reducierungstische) aus und nimmt aus derselben nach der Länge, Breite und Diagonale kleinere Mengen heraus. Der weggenommene Theil wird von neuem zerrieben, nochmals genau vermengt und wieder zu einer kleinern Menge abgetheilt. Mit dieser Arbeit, welche das Verjüngen der Probe genannt wird, fährt man so lange fort, bis man das Probiergut bis auf eine passende Menge (gewöhnlich einige Pfunde Civilgewicht) verringert hat. Es ist für dieses Verjüngen Behutsamkeit zu empfehlen; es darf beim Zerkleinen kein mechanischer Verlust (Verstäuben &c.) statt haben, auch darf man nicht früher anfangen abzutheilen, als bis die ganze Menge so weit zerkleint ist, dass eine vorgängige gleichförmige Mengung möglich geworden.

Soll von einer aus gleichförmigen, horizontal über einander geschichteten Lagen bestehenden Beschickung (Möller, Masche) Probe genommen werden, so müssen von mehreren Stellen derselben perpendiculär und vollständig abgestochene prismatische Theile weggenommen und zum Probiergute verjüngt werden. Soll eine Substanz untersucht werden, welche aus spröden leicht zerreiblichen Körpern und eingemengten, mehr oder weniger

lameablen metallischen Stoffen besteht (z. B. Schlacke mit eingemengten Metall- oder Steinpartikeln, Bergart mit eingemengten weit härtern oder metallischen gediegenen Mineralien &c.): so kann es für einzelne Zwecke passend sein, das Probiergut etwas zu zerkleinen und sodann durch ein Sieb zu schlagen, auf welchem breitgedrückte metallische Theile (oder auch härtere grössere Erzpartikeln) zurückbleiben werden; darauf zerkleint man das Abgesiebte weiter, siebt nochmals durch ein feineres Sieb, auf dem sich wieder feinere, früher noch mit durchgefallene metallische Theilchen ansammeln werden; dieses setzt man fort, bis alles zu der nöthigen Feinheit gebracht ist. Man untersucht dann, nachdem man sowohl die erdigen, als auch die metallischen Theile für sich einzeln verwogen hat, einen jeden Theil besonders. Als die richtigste Verjüngungsmethode ist die sogenannte Mehlprobe zu betrachten, welche man durch Stampfen, Pochen und Mahlen einer verhältnismässig grossen Menge des Erzes oder Products und durch eine Verjüngung des erhaltenen Mehls bewirkt. Diese Methode ist jedoch nur bei spröden und leicht zerreiblichen Substanzen ausführbar und ihre Anwendung ausserdem durch andere, besonders pecuniäre Verhältnisse beschräukt.

In einzelnen Fällen kann man mit dem Probiergute noch andere mechanische Separationen vornehmen, z. B. ein Ausziehen mit dem Magnete, ein Aufweichen und Abschlämmen mit Wasser, ein Behandeln mit einer Säure, welche nur bestimmte Bestandtheile des Haufwerks angreift &c. und nachher nur einen oder jeden der getrennten Theile besonders untersuchen. Bemerkt werden muss hierbei, dass die der mechanischen Aufbereitung im Grossen entlehnten Vorarbeiten gewöhnlich keine sehr scharfe Trennung zulassen, daher sie auch nur für einzelne Fälle anwendbar sind und sehr häufig noch durch eine Probe mit dem blos verjüngten Probiergute controlliert werden müssen.

Aus Obigem erhellt nun, dass ein richtiges Nehmen und Vorrichten des Probierguts stets die volle Aufmerksamkeit und Erfahrung des Probierers in Anspruch nimmt. Zu dem Nehmen und Vorrichten des Probierguts gehört nun nicht selten, wie bereits erwähnt wurde, die Anstellung einer

Nässprobe.

Alle Resultate, welche der Probierer anzugeben hat, beziehen sich auf den Gehalt des von Nässe und Feuchtigkeit befreiten

Körpers. Vor der weiteren Untersuchung hat also der Probierer jedesmal das zu prüfende Erz, Schliech &c. zu trocknen, wenn es ihm nass oder feucht geliefert wurde. Wird hierbei zu einem Betriebszwecke verlangt, dass der die Nässe und Feuchtigkeit verursachende Wassergehalt dem Gewichte nach bestimmt werde, so nennt man die Ermittlung desselben die Nässprobe. Von dem angelieferten nassen Probiergute werden grössere Quantitäten, (bis 100 Loth Civilgewicht und mehr), abgewogen und in einer Trockenpfanne von Kupfer- oder Eisenblech einer Temperatur von 100° C ausgesetzt. Will man die Proben besonders reinlich halten, so kann man porzellanene Abrauchschalen statt der Trockenpfannen anwenden, doch sind sie für den grossen Betrieb im Allgemeinen unnöthig und zu zerbrechlich. Die Trockenpfannen werden auf eine erwärmte Platte gestellt und die Proben mit einem Spatel oder dergl. so vorsichtig umgerührt, dass kein Verstäuben statt finden kann. Hat man sehr viele Nässproben anzufertigen, so kann man über der Platte einen Briedenfang anlegen oder man muss wenigstens dann für einen frischen Luftzug im Zimmer sorgen. In einzelnen Fällen ist ein mässiges Überschreiten der Kochtemperatur des Wassers beim Trocknen zwar ohne Nachtheil, doch bleibt es im Allgemeinen Regel, die Temperatur nicht höher zu steigern, da man nur das adhärierende Wasser bestimmen will. Hydratwasser soll nicht verjagt, etwa mit eingemengtes Holz, Spähne &c. nicht verkohlt werden, noch weniger will man Veränderungen durch eine angehende Gluth. Quecksilber, Schwefel, Arsenik &c. sollen nicht verflüchtigt werden. Aber selbst ohne chemische Einwirkung kann zu hohe Temperatur beim Trocknen schädlich werden, weil sich heftig entwickelnde Wasserdämpfe feines Mehl mit aufreissen können, oder weil sie ein Decrepitieren hervorruft, durch welches Theile aus der Pfanne weggeschleudert werden. Um ganz sicher zu gehen, nehme man das Mitttel aus mehreren Nässproben, besonders wenn von einem grossen Haufwerke die Nässe bestimmt werden soll. Es ist klar, dass die Nässprobe sogleich bei der Anlieferung des Erzes &c. geschehen muss, so wie auch, dass das getrocknete Erz zu wiegen ist, ehe es wieder Feuchtigkeit hat anziehen können. Die Ansammlung

eines nassen Probierguts in hölzernen Gefässen ist deshalb zu tadeln, weil ihm das Holz einen Theil der Feuchtigkeit entzieht; Gefässe aus Metallblech sind vorzuziehen.

Zu den Vorarbeiten gehört auch noch eine genaue und sichere Bezeichnung der einzelnen Probeposten.

VI. Gewöhnliche Arbeiten des Probierers.

Hierher gehören diejenigen Manipulationen, durch welche eine wirkliche chemische Zersetzung oder Veränderung des Probierguts oder einer bereits abgeschiedenen Substanz bezweckt wird. Man kann dahin rechnen:

1. Das Glühen, Brennen oder Calcinieren. Es wird da häufig angewendet, wo man allein durch erhöhte Temperatur eine chemische Zersetzung einer Substanz bewirken kann. Namentlich zur Austreibung und Bestimmung des Hydratwassers eines Körpers, z. B. des Eisenoxydhydrats, Thons, Borax (in so fern man dessen Wassergehalt finden will), Kieselzinkspath, Pottasche, Soda u. dergl.; ferner glüht man, um die Kohlensäure aus manchen ihrer Verbindungen auszutreiben, z. B. den Spatheisenstein, Kalkspath, Zinkspath &c. Die beim Glühen anzuwendende Temperatur richtet sich lediglich nach dem Zweck und nach der Beschaffenheit der Substanzen. Wird beim Glühen zugleich die Sauerstoffmenge verändert, z. B. beim Spatheisenstein, manchen Manganverbindungen &c., so hat man hierauf für die Gewichtsbestimmung Rücksicht zu nehmen. Zuweilen will man beim Glühen nur eine Oxydation bewirken, z. B. beim Glühen des, bei den Proben auf Kupfer erhaltenen, fein vertheilten metallischen Kupfers &c.; in diesem Falle geschieht das Glühen bei freiem Luftzutritte und geht in ein Rösten über. In andern Fällen will man beim Glühen eine vollständige Verbrennung erreichen, z. B. Aschenbestimmung bei einem Brennmateriale. Höhere Schwefelungsstuffen und Arsenikverbindungen verlieren

durch ein Glühen in verschlossenen Gefässen einen Theil ihres Schwefels und Arseniks, worüber bei den betreffenden Proben das Nähere angegeben werden soll; ein Brennen dieser Art geht in eine Destillation oder Sublimation über. Eben so gut kann man ein Verkohlen oder Vercoken eines Brennmaterials sowohl ein Glühen in verschlossenen Gefässen als eine Destillation nennen. Mitunter geschieht das Glühen mit einem besonderen Zusatze, z. B. bei den Chromerzproben. Die Gefässe, welche man zum Glühen anwendet, dürfen in der erforderlichen Temperatur weder die geringste Veränderung erleiden, noch auf den zu brennenden Körper einwirken. Letzterer muss sich ohne allen Verlust wieder von ihnen ablösen lassen, um ihn verwiegen zu können; zerknistert er beim Glühen, so muss das Gefäss wenigstens anfänglich bedeckt sein.

Ein Glühen wird ausserdem noch mehrfach angewendet, aber ohne in solchen Fällen auf den Namen einer Hauptarbeit Anspruch machen zu können, z. B. beim Quarz oder anderen harten Steinen, die man noch glühend im Wasser ablöscht und dieses auch wohl mehrfach wiederholt, bis ein leichteres Zerpulvern dadurch möglich geworden ist; ferner beim inquartierten Golde, um die Legierung gut zu Blechen austreiben zu können und dergl.

2. Das Rösten.

Man bezweckt durch diese Operation den Sauerstoff der Luft gleichzeitig mit der Temperatur auf das Probiergut einwirken zu lassen, um hierdurch diejenigen Körper zu entfernen, welche sich durch diese vereinte Wirkung verflüchtigen lassen und beim weitern Verlaufe der gewählten Probiermethode schädlich einwirken würden. Diese Körper sind namentlich: Schwefel, Selen, Arsenik, Kohle, Antimon, Zink &c. Eine unerlässliche Bedingung bei dieser Operation ist, ein Schmelzen des Röstguts zu vermeiden, theils weil hierdurch nur auf der Oberfläche desselben die gewünschte Wirkung hervorgebracht werden würde, theils aber weil es unmöglich sein würde, das Röstgut von dem angewandten Gefässe — einem Röstscherben (Pag. 56.) — ohne Verlust oder schädliche Verunreinigungen wieder abzunehmen. Um ein Schmelzen zu vermeiden bringt man das Röstgut anfäng-

lich nur in eine niedrigere Temperatur, bis die Strengflüssigkeit desselben nach und nach durch die fortschreitende Entfernung der bei der Röstung entweichenden Körper zunimmt. Die Hitze wird gegen das Ende der Operation so weit verstärkt, als es die Beschaffenheit des Röstguts zulässt. Die Temperatur beim Rösten kann nicht bei jedem Röstgute dieselbe sein; Fahlerz, Bournonit und manche Kupfersteine z.B. vertragen nicht die Temperatur, welche man bei Kupferkies anwenden darf; sie richtet sich stets nach dem chemischen Bestande des Röstguts. Bei dem Rösten bildet sich ausser der entweichenden flüchtigen Verbindung noch ein mehr oder minder feuerbeständiges Salz, z.B. wenn eine Schwefelung vorhanden ist, flüchtige schweflige Säure und ein schwefelsaures Salz. Diese feuerbeständigeren Salze müssen nun so weit möglich durch die Röstarbeit auch zersetzt werden. Die meisten schwefelsauren Metallsalze zerlegen sich schon durch genügende Hitze allein (zu den Ausnahmen hiervon gehört z.B. das schwefelsaure Bleioxyd); bei den arsenigsauren und arseniksauren Salzen ist dieses jedoch nicht der Fall und man benutzt deshalb, häufig auch dann, wenn man nur schwefelsaure Salze erwartet, einen Zusatz von Kohlenstaub, Graphit &c. zum Röstgute, um diese Metallsalze wieder zu reducieren, d. h. in Arsenikverbindungen, Schwefelungen &c. umzuändern und so die weitere Abscheidung des Arseniks, Schwefels &c. durch den Röstprocess möglich zu machen. Dieser in das Röstgut gegen das Ende der Operation einzumengende Zusatz von Kohle muss so oft wiederholt werden, bis keine unzersetzte feuerbeständigere Salze mehr vorhanden sind, welches man im Allgemeinen daran erkennt, dass man nach einem neuen Zusatze von Kohle und nochmaligem kurzen Rösten keine Dämpfe mehr entweichen sieht und gleichzeitig auch die glühende Röstpost keinen Geruch mehr entwickelt. Die Operation des Röstens ist dann beendigt und man setzt das Glühen nur noch so lange fort, bis die zugesetzte Kohle völlig verbrannt ist. Als Resultat der Röstung erhält man die vorher mit Schwefel, Arsenik &c. verbundenen Metalle mit Sauerstoff vereinigt, als Oxyde zurück. Das Rösten geschieht, da die Luft zutreten soll, am besten unter der Muffel des Probierofens auf dem Röstscherben. Letzterer wird, um jedes Anhaften des

Probierguts an ihn möglichst zu verhüten, vor dem Gebrauche mit Kreide, Röthel oder Braunsteinpulver ausgestrichen. Im Allgemeinen muss das Röstgut sehr fein zerrieben sein und wird es gleichmässig über den ganzen Scherben ausgebreitet, jedoch, um der Luft mehr Berührungsfläche zu geben, nicht platt gedrückt. Anfänglich wird der Röstscherben (etwa mit einem zweiten, umgedreht aufgelegten Röstscherben) bedeckt, welches um so nöthiger ist, wenn das Probiergut zerknisternde Bestandtheile enthält. Später bleibt der Röstscherben offen, nur nach einem Zusatze von Kohlenstaub wird er wohl wieder bedeckt unter die Muffel zurückgebracht, um den Kohlenstaub anhaltender und besser einwirken zu lassen, als wenn man im unbedeckten Scherben der Luft gleich wieder völlig freien Zutritt gibt, wodurch ein Theil der Kohle schnell und nutzlos verbrennen würde. Ist das Röstgut sehr leichtschmelzend, so wird es anfänglich nur bis zu etwa Hirsekorngrösse zerkleint, auch wohl in einem Häufchen auf den Scherben geschüttet. Nachdem dann Hitze und Luft eine Zeitlang eingewirkt haben, wird es vom Röstscherben abgenommen und im Mörser (am bestem Achatmörser) fein aufgerieben und weiter geröstet. Ein solches Aufreiben ist auch nöthig, wenn anfänglich die Röstpost etwas gesintert sein sollte, auch bei einem Einmengen von Kohle räthlich. Stark beim Rösten zusammengesinterte Proben sind zu verwerfen und müssen wiederholt werden. Man beginnt das Rösten vorn unter der Muffel, wendet dann wohl den Scherben nach einiger Zeit um 180 Grade, röstet weiter und stellt ihn nach und nach tiefer unter die Muffel. Zuweilen backt das Röstgut so fest zusammen, dass es sich zwar leicht zerreiben lässt, aber doch eine locker zusammenhängende Masse bildet, welche man vom Röstscherben leicht abheben und auf ihm umdrehen kann, so dass der Theil, welcher früher den Scherben berührte, jetzt der Atmosphäre zugekehrt ist. Man zerreibt dann eine solche Röstpost nicht sogleich, sondern erst nachdem man solche, wie angegeben, umgewandt und nach dem Wenden von neuem verröstet hat. Wie oft ein Aufreiben erforderlich ist, wie oft man Kohlenstaub zusetzen muss, welche Zeit überhaupt zur Röstarbeit nöthig ist, richtet sich ganz nach

der Beschaffenheit des Röstguts. Nur bei grosser Aufmerksamkeit und vollkommen gut geleiteter Temperatur lässt sich beim Rösten ein mechanischer Verlust vermeiden. Man sucht das öftere Aufreiben im Mörser so weit als möglich zu beschränken und rührt in dem zu diesem Zweck aus dem Ofen genommenen Scherben das Röstgut behutsam öfterer um. Ganz lässt sich das Aufreiben der Röstpost jedoch nicht beseitigen, da auch die kleinsten Theilchen in vollständige Berührung mit der Luft (und der Kohle) kommen müssen, welches ohne ein Aufreiben zu erreichen deshalb fast nie angeht, weil kleine, mit halbverglasten Oxyden überzogene Kerne von Schwefel- und andern Verbindungen leicht zurückbleiben.

Sind auch die mit dem Schwefel &c. verbundenen Metalle für sich oder als Oxyde flüchtig, wie z. B. beim Bleiglanz, Schwefelantimon u. dergl. der Fall ist: so findet doch stets ein Verlust an diesen Metallen durch Verdampfen und Wegrauchen statt und in diesem Falle können Röstproben auf Genauigkeit keinen Anspruch machen, wenn sie zur dokimastischen Bestimmung solcher Metalle dienen sollen.

Eine von der gewöhnlichen Arbeit abweichende Röstung, bei welcher zugleich eine Schmelzung eintritt, ist das bei der Untersuchung Silber oder Gold enthaltender Erze in Anwendung kommende Ansieden oder Verschlacken, von dem bei den Proben auf diese Metalle näher die Rede sein wird.

3. Das Schmelzen.

Schmelzen heisst durch Wärmestoff flüssig machen. Man bringt mitunter das Probiergut für sich in tropfbar flüssigen Zustand, z. B. um den Grad der Strengflüssigkeit zu untersuchen, eine Legierung inniger und gleichartiger zu machen und dergl. Zuweilen will man auch nur den leichtflüssigsten Bestandtheil eines Probierguts flüssig machen, z. B. bei der Probe auf Schwefelantimon und der Wismuthsaigerprobe. In den bei weiten häufigsten Fällen wird jedoch das Probiergut mit Zuschlägen genau und innig vermengt (welches am besten durch Zusammenreiben in einer Reibschale oder Mengen in einer Mengkapsel und weniger vollständig oder leicht im Schmelzgefässe selbst geschehen kann) zusammen geschmolzen und beide äus-

sern nun fast stets hierbei eine chemische Wirkung auf einander, deren Resultat, je nach den verschiedenen Stoffen, sehr verschieden sein kann. Es können sich bei einem Schmelzen Gasarten entwickeln, für deren Abzug gesorgt sein muss; es kann dabei die Reduction eines oder mehrerer Metalloxyde vor sich gehen, wobei man dann gleichzeitig das oder die ausgeschiedenen Metalle in einen Regulus zu sammeln beabsichtigt; es kann eine Entschwefelung vorgehen, neue Schwefelungen sich bilden und dergl. Kurz, die vor dem Schmelzen starren Körper können, ganz oder nur zum Theil tropfbar flüssig geworden, die mannigfachste Wirkung auf einander äussern. Für die einzelnen Fälle diese Wirkung vorauszusehen, sie durch zweckmässige Wahl der Zuschläge und passende Behandlung der Probe richtig einzuleiten und vor sich gehen zu lassen, bildet eine äusserst wesentliche Aufgabe der Probierkunst.

Das Schmelzen selbst wird in Tiegeln vorgenommen, die man so auszuwählen hat, dass sie die Temperatur, welche man zu geben beabsichtigt, vollkommen gut vertragen und auch von dem Schmelzgute nicht weiter angegriffen werden, als für das Gerathen der Probe unschädlich bleibt. Ob der Tiegel innen mit einer Auskleidung von Kohle zu versehen ist richtet sich nach der Natur des beabsichtigten Processes. Gewöhnlich wird dann ein Kohlentiegel angewendet, wenn man jede Berührung und Einwirkung zwischen Tiegelwand und Schmelzgut vermeiden, auch dabei, wie häufig der Fall ist, durch die Kohlenwände zugleich eine Reduction bewirken will. Eben so ist es von dem beabsichtigten Processe abhängig, ob der Tiegel verschlossen werden kann oder ohne Deckel gebraucht werden muss. Im letzteren Falle geschieht das Schmelzen unter der Muffel des Probierofens, wo denn der Tiegel durch diese vor jedem Hineinfallen fremder Körper geschützt ist. Wird der Tiegel zu einem Schmelzen im Tiegelofen oder vor dem Gebläse mit einem Deckel versehen, so muss dieser so gut befestigt und lutiert sein, dass auch jetzt keine Verunreinigung zu dem Schmelzgute gelangen kann. Im Allgemeinen setzt man die Tiegel anfänglich einer schwächern Hitze aus, welche man nach und nach verstärkt. Dieses ist besonders nöthig, wenn sich Gasarten entwickeln.

Man hat ferner darauf zu sehen, dass die stärkste Hitze, welche die Proben verlangen, lange genug anhält. Man wählt die Tiegel nicht grösser, als nöthig ist; wobei man jedoch zu berücksichtigen hat, ob das Schmelzgut Gasblasen entwickelt (aufsteigt oder sich aufbläht). Gut ist es auch, das Schmelzgut im Tiegel beim Einfüllen etwas zusammenzudrücken. Sehr kleine Tiegel, welche im Zugofen oder vor dem Gebläse einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden sollen, lutiert man auf dem Untersatze mit feuerfestem Thon an, damit sie durch das Nachgeben und Niedersinken der Kohlen nicht verschoben oder umgeworfen werden können. Grössere Tiegel trennt man von dem Untersatze durch etwas zwischengestreute Knochenasche &c. Obiges Lutum sowohl, als auch das, mit welchem der Deckel auf dem Tiegel befestigt ist, lässt man nicht gern vor dem Einsetzen der Tiegel und Anfeuern des Ofens ganz trocken werden, da der Thon, wegen der beim Trocknen entstehenden Risse sonst leichter abspringt und abblättert, als wenn er noch feucht war.

In Bezug auf die bei manchen Schmelzprosessen zu guter Schlackenbildung erforderliche Zusammensetzung der zu bildenden Silicate siehe den Abschnitt über die Schmelzbarkeit verschiedener Silicate und Hüttenprodukte.

4. Das Abtreiben oder Cupellieren

ist eine Arbeit, welche bei den Proben auf Silber und Gold sehr häufig vorkömmt und bei diesen Proben erörtert werden soll.

5. Das Gaarmachen oder Spleissen

ist ein dem Abtreiben verwandter Process, welcher bei den Proben auf Kupfer vorkömmt und in früherer Zeit häufiger als jetzt ausgeübt wurde. Er wird entweder auf einer Capelle ausgeführt oder wird auf flachen thönernen Scherben, Gaar- oder Spleissscherben im Muffelofen bei Weissgluth vorgenommen; er dient dazu die letzten Mengen fremder Bestandtheile von einem gewonnenen Kupfer zu entfernen.

6. Das Destillieren und Sublimieren.

Dieser Process muss im Allgemeinen als bekannt vorausgesetzt werden. Wie von ihm für die Anstellung dokimasti-

scher Proben Gebrauch gemacht wird, ist bei diesen Proben selbst näher angegeben.

7. Andere Operationen,

welche zu den gewöhnlichen Arbeiten des Probierers gezählt werden müssen, sind das Auflösen, Abdampfen, Niederschlagen, Filtrieren, Aussüssen, Decantieren, Zusammenkehren der letzten Theile der Niederschläge oder unlöslichen Rückstände mittelst eines kleinen Malerpinsels oder der Fahne einer Feder, Verbrennen der Filter und dergl. Sie müssen hier als durch ein Studium der allgemeinen unorganischen Chemie bereits bekannt vorausgesetzt werden; es mag hier nur in Bezug auf sie vor einigen Fehlern gewarnt sein, welche sich angehende Probierer leicht zu Schulden kommen lassen.

Man vermeide sorgfältig einen unnützen und schädlichen Überschuss der Auflösungs- und Fällungsmittel; abgesehen davon, dass ein solcher die Operationen unnöthig kostspieliger macht, verlängert er auch sehr häufig dieselben und macht die Resultate dadurch unsicher, dass er gewöhnlich später sehr belästigt und jedesmal, oft bedeutend, den regelmässigen Gang der Operation stört. Man vermeide unnütze Feuerung und zu hohe Temperatur beim Auflösen und Abdampfen; beschleunigt wird durch eine zu hohe Temperatur hierbei die Operation nie, wohl aber werden dadurch mechanische Verluste fast unvermeidlich, besonders beim Abdampfen. Man muss sich zur unverbrüchlichen Regel machen, nie etwas im Glasgefässe zur Trockne zu dampfen, denn wenn dieses auch häufig gut gelingt, so ist man doch vor einem Springen des Gefässes nie völlig sicher. Wird das Eindampfen bis zum Eintrocknen fortgesetzt, so ist es häufig anzurathen, gegen das Ende des Processes die Masse fortwährend mit einem Glasstabe umzurühren, weil hierdurch am sichersten einem Verspritzen vorgebeugt wird; man kann auch oft schon jedes Spritzen vermeiden, wenn man gegen das Ende der Operation die Temperatur sehr ermässigt. Will man in einer Schale oder in einem Becherglase digerieren, so wird dieses mit einem Uhrglase oder abgesprengten Retortenboden &c. bedeckt, damit entweichende Säure &c. sich zum Theil condensieren und in das Gefäss zurückfallen kann. Das Filter sei der Grösse des aufzunehmenden Niederschlags, Rückstandes &c. angemessen, aber stets um etwas kleiner, als der gebrauchte Trichter. Steht der Rand des Filters über dem Trichter hervor, so ist ein vollständiges Auswässern desselben nicht möglich und erhält man dann stets falsche Resultate. Man benutze nur Trichter, deren Wände eine Neigung von 60° gegen einander haben, im Querschnitt also ein gleichseitiges Dreieck zeigen, weil nur in diesen sich das Filter gut und ohne Gefahr des Zerreissens glatt anlegen kann. Zum Auswässern wendet man reines Regen- oder destilliertes Wasser an. Nichts ist gewöhnlicher, als dass dem ungeübten Probierer die Geduld zum meist ganz unerlässlich nothwendigen vollständigen Aussüssen

fehlt. Man darf dasselbe nur als beendigt ansehen, wenn eine (jedoch nicht zu kleine) geringe Menge des durchgelaufenen Aussüsswassers beim Verdampfen in einem Uhrglase, auf einer Porzellanplatte, oder am besten auf einem Platinbleche nicht den geringsten sichtbaren Rückstand mehr hinterlässt. Beim Decantieren versäume man nicht, den Rand des Glases oder der Schale an der Stelle, wo man ausgiessen will, mit etwas Talg zu bestreichen. Ein Filter darf nicht eher verbrannt und ein Niederschlag oder Rückstand nicht früher geglüht werden, bis er vollständig trocken geworden ist und stets nur bei einer allmählig steigenden Temperatur. Es ist gerathen, einen getrockneten Niederschlag erst möglichst vollständig vom Filter abzunehmen, dann das Filter anzubrennen und nachdem es vollständig verkohlt ist, erst höher zu erhitzen und einzuäschern. Der verbliebene Rückstand wird dann zu der grösseren Menge des zu glühenden Niederschlags gethan. Als Filterpapier kann man gutes unbedrucktes, ungeleimtes und wenig Asche gebendes Druckpapier benutzen, (am besten ist das Schwedische Filterpapier, welches auch die Deutschen chemischen Präparatenhandlungen liefern.) Um nicht für jedes Filter die Aschenmenge bestimmen zu müssen, verbrennt man mehrere gemessene Bogen und bestimmt ihre Aschenmenge, später braucht man dann nur den Radius der einzelnen Filter zu messen, um ihre Aschenmenge zu berechnen. Die vollständigste Belehrung über diese Operationen findet man in den Pag. 45. angeführten Werken, besonders in dem von Berzelius.

VII. Aufstellung und Angabe der durch die dokimastischen Proben gefundenen Resultate.

Es kann sehr häufig erwünscht sein aus der Aufstellung eines Resultats nicht nur die schliesslich gefundenen Zahlenverhältnisse zu ersehen, sondern auch zugleich die Methode, welche bei der Untersuchung befolgt wurde, kurz mit angeführt zu finden. Eine Vergleichung von Aufbereitungsmanipulationen, Hüttenprocessen &c. verschiedener Gegenden wird häufig sehr erschwert und ungenauer, wenn man dabei Resultate dokimastischer Untersuchungen benutzen muss, ohne die Verfahrungsweise bei der Probe zu kennen. Eine solche Vergleichung verschiedener Hüttenprocesse wird noch erschwert, wenn der Probierer, wie es in manchen Gegenden üblich ist, seine Angaben nicht genau so macht, wie er sie durch die Probe gefunden hat, sondern erst nachdem er zuvor einen, durch locales Gesetz

oder Gewohnheit vorgeschriebenen, Abzug oder Zusatz zu denselben gemacht hat. Diese Abänderung gefundener Gehalte, so wie auch wohl das Nichtangeben der ganzen Quantität eines vorhandenen und gefundenen nutzbaren Metalles, das aber als weniger wesentlicher Nebenbestandtheil betrachtet wird, hat gewöhnlich den Zweck, den Hüttenanlagen eine Vergütung für ihre unvermeidlichen Metallverluste, ein sogenanntes Remedium, zu gewähren. Es sollen hier nun nicht die Gewohnheiten aufgeführt werden, welche verschiedene Bergwerksgegenden in dieser Beziehung früher oder jetzt noch beobachten, sondern der angehende Berg- und Hüttenmann nur auf deren Existenz aufmerksam gemacht werden, um sich für specielle Zwecke genau mit ihnen bekannt zu machen, da, sobald man diese Gesetze und Gewohnheiten kennt, alle Veranlassung zu Irrthümern aus diesem Grunde wegfällt. Der Probierer, welcher seine Gehaltsangaben, wie gewöhnlich der Fall ist, nur für solche Personen aufstellt, welche mit allen örtlichen Verhältnissen bekannt sind, muss sich genau nach diesen Verhältnissen richten. Sobald er jedoch seine Angaben für ein weiteres Publikum oder allgemein verständlich aufstellen will, darf er nur die durch die Proben selbst gefundenen Zahlenverhältnisse, nebst kurzen Bemerkungen, welche den gewählten Untersuchungsweg erkennen lassen, angeben.

Da, wo viele Proben ähnlicher Art gemacht werden müssen, pflegt die Gehaltsangabe in vorgerichtete Formulare mit Rubriken, welche zur sichern und genauen Bezeichnung der untersuchten Substanzen dienen, eingetragen zu werden und haftet dann der Probierer durch seine Unterschrift für die Richtigkeit seiner Angabe. (Die Handelswardeine pflegen den aus unrichtigen Angaben etwa erwachsenen Schaden tragen zu müssen.) Formulare dieser Art sind die sogenannten Wardeinscheine, für den Handel mit edlen Metallen bestimmt, und die sogenannten Probenzettel, welche für die Erzannahme von Seiten der Hütten dienen. Letztere pflegen dann, ausser den Colonnen für die einzutragenden Metallgehalte und die gefundene Nässe, auch noch solche für das Trockengewicht der Erzpost, für das Datum der Anlieferung derselben, für den Namen des Eigenthümers, der Grube oder des Pochwerks, in dem die Aufbereitung geschah, für die Bezeichnung der Schliechsorte u. dergl. zu enthalten *).

*) Als Beispiele siehe Regulativ für die Erzannahme bei den Freiberger Hüttenwerken im Jahrbuche für den Berg- und Hüttenmann auf 1840, Pag. 152. und Wehrle's Probier- und Hüttenkunde Bd. I, Pag. 43—50, 69—79. (System in Ungarn und Tyrol.)

Alle dokimastischen Proben müssen wenigstens doppelt angestellt werden, da der Probierer nur durch die Übereinstimmung der Resultate bei gut gerathenen Proben Gewissheit über deren Richtigkeit erhält. Mitunter ist es gut, eine Substanz auf zwei verschiedenen Wegen dokimastisch zu untersuchen, weil man dadurch nicht selten eine grössere Sicherheit für die Gehaltsangaben gewinnt. Das Resultat der bessern Probiermethode verdient dann zwar stets das grössere Vertrauen, allein das Resultat einer weniger genauen Methode kann mitunter zu einer Bestätigung benutzt werden. Wenn sich Differenzen in den Resultaten der nach den besten Methoden angestellten Proben zeigen, so sind die Resultate zu verwerfen und die Probe muss wiederholt werden. Diese Differenzen können einmal durch die Ungeschicklichkeit des Probierers, ungenügende Apparate, Gefässe und sonstige Hülfsmittel oder einen unglücklichen Zufall, dann durch ein fehlerhaft genommenes oder vorgerichtetes Probiergut oder drittens auch durch die Unvollkommenheit auch dieser Probiermethoden entstehen. Differenzen, welche aus den ersten beiden Gründen entsprungen sind, können leicht durch eine zweckmässigere Wiederholung der Probe oder durch ein genauer und richtiger genommenes Probiergut beseitigt werden; sind sie aber durch den dritten Grund hervorgerufen, so können sie nur durch eine bessere Probiermethode, also einen Fortschritt der Probierkunst gehoben werden.

Alle bis jetzt bekannt gewordenen Probiermethoden gewähren keine absolute, völlig mathematisch genaue Schärfe und man muss daher bei allen Probiermethoden kleine Differenzen in ihren Resultaten bis zu gewissen Grenzen zulassen. Diese Grenzen sind für die Proben auf verschiedene Körper sehr abweichend. Während sie bei den Proben auf Gold und Silber fast verschwinden (bis etwa $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Tausendtheile), betragen sie bei mehreren anderen Metallen ein bis mehrere Procente. Die Untersuchungsmethoden für die Körper, welche einen höheren Handelswerth haben, liefern im Allgemeinen genauere Resultate, als solche für die geringwerthigeren Körper; doch finden auch hiervon mehrfache Ausnahmen statt. Zahlen für die Grenzen der Differenzen, welche bei den verschiedenen Untersuchungs-

methoden, als aus der Unvollkommenheit derselben entspringend, zu vernachlässigen sind, können nicht füglich angegeben werden, weil dieselbe Methode sehr häufig für ein homogeneres oder für ein anderes, verschieden zusammengesetztes Probiergut sehr abweichende Grenzen der Verlässigkeit und stimmender Genauigkeit gewährt. Ausserdem muss noch berücksichtigt werden, dass nach derselben Methode ganz übereinstimmend erhaltene Resultate dennoch mehr oder weniger von der Wahrheit abweichen können.

Die Differenzen der Probenresultate müssen nun aber vor der definitiven Gehaltsangabe zu einem kaufmännischen oder technischen Gebrauche völlig ausgeglichen sein, entweder durch eine Wiederholung der Probe und durch bei gutem Gerathen derselben erlangte Übereinstimmung der Resultate, oder indem man aus Resultaten, die nur innerhalb solcher Grenzen abweichen, welche den Umständen gemäss zulässig erscheinen, das arithmetische Mittel zieht. (In letzterem Falle ist es oft zweckmässig, ausser dem mittleren Gehalte die einzelnen gefundenen Gehalte selbst anzugeben.) Die für den Handel mit edlen Metallen unbeachtet zu lassenden Differenzen liegen noch innerhalb der Schwankungen des Handelscurses. Die bei der Ausprägung der Münzen zu gestattenden Differenzen sind durch die Münzgesetze der verschiedenen Staaten bestimmt. Für verschiedene Bergwerksdistrikte, in denen sehr häufig dieselben Substanzen von verschiedenen Probierern untersucht werden, gelten verschiedene, mehr oder weniger abweichende Gesetze und Gewohnheiten.

Der Probierer, dessen Gehaltsangaben zunächst bestimmt sind, für das tägliche praktische Bedürfnis Hülfe und Nutzen zu gewähren, hat von diesen zum Theil lokalen Verhältnissen die genaueste Kenntnis zu nehmen; aber er darf das weitere Ziel der Probierkunst, mit der Wahrheit möglichst genau zusammenfallende Resultate zu erreichen, nie aus den Augen verlieren.

Zweite Abtheilung.



Quantitative dokimastische Proben.



am wirksamsten. Bei einem schwer durch Luft und Bleiglätte zersetzbaren Probiergute muss man mit dem Zusatze des Kornbleies bis auf 10, 12—16 Centner, ja bis auf 32 Centner steigen. (Bei Erzen, welche keine oder äusserst wenig Kieselerde, frei oder gebunden, enthalten, ist wohl ein Zusatz von einigen Probierpfunden Quarz- oder Glaspulver anzurathen, da durch ihn ein zu schnelles Durchfressen der Bleiglätte durch den Ansiedescherben verhindert wird. Man kann diesen Kieselerdezusatz entweder sogleich beim Einwiegen der Probe geben oder, und dieses ist zweckmässiger, erst dann nachtragen, wenn beim Verschlacken die Röstung beendigt ist. Wo man ausgezeichnet gute Ansiedescherben zur Benutzung hat, ist dieser Quarzzusatz überall nicht nöthig.)

Nun folgt eine Arbeit, welche das Ansieden oder auch das Verschlacken genannt wird. Da bei ihr eine Gasentwickelung und durch diese ein mehr oder weniger starkes Aufblähen statt findet: so muss der Ansiedescherben geräumig genug sein, um einem Verluste vorzubeugen. Zweck der Arbeit ist, das im Erze enthaltene Silber sämmtlich in das angewandte Blei zu führen.

Die beschickten Ansiedescherben werden in die rothglühende Muffel gestellt und diese, um das Blei schnell in Fluss zu bringen, mit vorgelegten abgeäthmeten Kohlen verschlossen. Sobald das Blei in dünnen Fluss gerathen ist, bemerkt man, wie das Erz vermöge seines leichtern specifischen Gewichts sich auf die Oberfläche des Metallbades gehoben hat und hier verröstet. Die sich von der Probe erhebenden Dämpfe lassen durch ihr Ansehen oder ihren Geruch häufig mit Sicherheit auf die Natur der durch die Röstung sich entfernenden Körper schliessen.

Das zu untersuchende Erz vor dem Ansieden einer besondern Röstung zu unterwerfen, ist nicht nur unnöthig, sondern sogar völlig zweckwidrig, weil bei einer besondern Röstung einem geringen Verluste durchaus nicht vollständig vorgebeugt werden kann.

Sobald nun die Röstung beim Ansieden begonnen hat, wird um der Luft ganz ungehindert Zutritt zu lassen die Muffel geöffnet, auch die Temperatur des Ofens, falls diese, wie fast immer

der Fall ist, inzwischen höher gestiegen sein sollte, als zur vollkommenen Röstung des Erzes erforderlich ist, durch Schliessen der Züge etwas erniedrigt.

In 15—20 Minuten pflegt die Röstung beendigt zu sein und dann wird die Temperatur bei mit Kohlen zugelegter Muffelöffnung so weit und so anhaltend erhöhet, bis die Schlacken, welche sich inzwischen gebildet haben und noch fortwährend erzeugen, vollständig flüssig geworden sind und ruhig fliessen. Sie umgeben das geschmolzene, röthlich weiss glühende Metall, von dem starke Bleidämpfe aufsteigen, an der Peripherie vollständig. Die Zeit, welche diese Schmelzung verlangt, ist nach Beschaffenheit der Proben verschieden; bei sehr strengflüssigen Proben können bis 30—35 Minuten erforderlich werden, gewöhnlich reicht eine weit kürzere Zeit aus.

Die Muffel wird nun aufs neue geöffnet, die Züge geschlossen und die Verschlackung noch etwa 10—15 Minuten, d. h. so lange fortgesetzt, bis die Schlacken durch weitere Oxydation des Bleies sich so weit angehäuft haben, dass sie das Metall völlig oder fast ganz überdecken. Dann gibt man zuletzt noch einmal ein kurzes starkes Feuer (circa 5 Minuten), um die Schlacken recht dünnflüssig zu machen.

Die Proben werden jetzt aus dem Ofen genommen und Bleilegierung und Schlacke in die Eingüsse des etwas abgewärmten Ausgiessblechs (Probenblechs) ausgegossen, welche man vorher mit Kreide ausgestrichen hat, damit sich die Proben später leicht und vollständig ohne anzuhaften wieder ablösen lassen.

Bei einem Probiergute, welches durch Rösten nur wenige oder keine flüchtigen Stoffe verliert, wird die Röstperiode beim Verschlacken abgekürzt oder fällt ganz weg.

Zum Wegnehmen der Ansiedescherben aus dem Ofen und dem Ausgiessen derselben bedient man sich am sichersten der Gabelkluft. Es darf nicht das geringste Metallkörnchen beim Ausgiessen im Scherben zurückgeblieben sein. Proben mit steifer Schlacke haben entweder nicht eine gehörige Menge Flussmittel (durch die Oxydation des Bleies entstandene Glätte und Borax) oder zu wenig anhaltende Hitze gehabt. Man läuft bei

ihnen Gefahr, dass in der zähen Schlackenmasse kleine Bleikörnchen zertheilt hängen bleiben, also der Silbergehalt zu gering gefunden wird.

Die durch das Verschlacken gewonnene Bleilegierung muss gut geschmeidig sein; zeigte sie sich spröde, so bewiese dieses, dass die Röstung unvollkommen gewesen ist oder die Verschlackung nicht lange genug angehalten hat oder zu wenig Kornblei zu der Probe verwandt ist. Proben, von denen die Bleilegierung beim Zusammenschlagen in Folge mechanisch eingeschlossener Glätte oder Schlacke zerblättert, sind wenigstens gegen das Ende der Operation nicht heiss genug gehalten.

Nach dem Erkalten wird der gewonnene silberhaltige Bleikönig, der zu einem einzigen Regulus zusammen gegangen sein und sich leicht von der Schlacke trennen lassen muss, auf dem Ambosse so behämmert, dsss er mit der Kluft leicht fest gefasst und auf die Capelle gesetzt werden kann, ohne diese durch vorstehende Kanten und Ecken zu beschädigen.

Statt die Proben nach beendigter Verschlackung in das Probenblech auszugiessen, kann man sie auch und zwar ohne Nachtheil für die Richtigkeit derselben einfach aus dem Ofen nehmen und im Ansiedescherben vor dem Aufschlagen und Ausschlacken ruhig erkalten lassen. Das Erkalten geht dann nur viel langsamer und raubt unnöthig etwas mehr Zeit.

Nun folgt die zweite Operation bei der Silberprobe, das Abtreiben des durch die Verschlackung gewonnenen Werkbleies. Dieses Abtreiben, welches darauf beruht, dass die geschmolzene rothglühende Legierung von Blei und Silber durch den atmosphärischen Sauerstoff so zerlegt wird, dass sich alles Blei in Oxyd (Bleiglätte) verwandelt und das Silber metallisch zurückbleibt, wenn man für Entfernung des geschmolzenen Bleioxyds sorgt, gehört zu den ältesten hüttenmännischen Operationen und gehört zugleich unter die vollkommensten Arbeiten, welche der Probierer kennt. Da dem Probierer nun nicht, wie dem Hüttenmanne, an einer gleichzeitigen Gewinnung des Silbers und des Bleioxyds liegt und er blos ersteres im Auge behält, so bedient er sich beim Abtreiben der Capellen. (Vergleiche oben Pag. 45.) Die Capellen müssen in der höchsten Hitze der Muffel des

Probierofens unmittelbar vor dem Aufsetzen der Bleilegierung so anhaltend und vollständig abgeäthmet (abgewärmt) sein, dass sie keine Spur Feuchtigkeit mehr zurückhalten. Wird dieses versäumt, so verursachen die durch das geschmolzene Blei hindurch entweichenden Wasserdämpfe unfehlbar ein Verspritzen. Die Capellen müssen aber auch deshalb noch vor dem Besetzen vollständig hell rothglühend geworden sein, weil es erforderlich ist, dass das Werkblei schnell einschmilzt und zum Treiben kommt. Bei zu langsamen Einschmelzen können kleine Bleitheilchen am obern Capellenrande hängen bleiben und so ihr Silbergehalt für die Probe verloren gehen. Die Grösse der Capellen muss mit der Menge des abzutreibenden Bleies im Verhältnisse stehen. Im Allgemeinen ist es besser, lieber etwas zu grosse als zu kleine Capellen zu nehmen. Man kann etwa rechnen, dass die Capellen das Doppelte ihres Gewichts an Blei einsaugen können, doch ist dieses als Maximum anzunehmen. Für den gewöhnlichen Gebrauch rechnet man nicht gern mehr, als auf gleiches Gewicht. Man darf nie auf mehr Capellen gleichzeitig abtreiben, als die Muffel in ihrem mittlern Theile völlig gleichmässig erhitzen kann. Die vordern Capellen werden zuerst besetzt und die folgenden ganz ohne Verzögerung. Der Ofen muss so heiss sein, dass er entweder gar nicht oder nur äusserst kurze Zeit wieder zugelegt zu werden braucht, um alle Proben ins Treiben zu bringen. Sobald sie treiben, d. h. sobald auf der Oberfläche der geschmolzenen rothglühenden Legierung eine Bewegung wahrgenommen werden kann, werden die Züge des Ofens geschlossen und die Temperatur erniedrigt. Man erkennt dann, und zwar um so deutlicher je mehr sich die Legierung anreichert, auf der convexen Oberfläche derselben kleine Punkte und Schuppen (Glätte), welche weniger Glanz haben, als die übrige Oberfläche und sich nach dem Rande der Capelle hinziehen.

Es ist eine nie zu versäumende Regel, dass die Proben möglichst kühl getrieben werden müssen, da vielfältige Erfahrung zeigt, dass um so weniger Silber durch die Glätte mit in die Capelle geführt wird, in je geringerer Hitze die Glätte erzeugt wird. Die Proben treiben gut, wenn sich von ihnen der Bleirauch

langsam schlängelnd in die Höhe hebt und deutlich gesehen werden kann. Bei schon etwas zu hoher Temperatur steigt der Bleirauch schnell und grade aufwärts in die Höhe und bei ganz übermässiger Hitze kann man ihn kaum wahrnehmen.

Bei gut gerathenen Proben pflegt sich am Rande der Capelle ein Ring von kleinen undeutlichen Krystallen des Bleioxyds (Federglätte) anzusetzen.

Ein eben so grosser Fehler, als zu grosse Hitze zu geben, ist es jedoch, die Temperatur so weit zu erniedrigen, dass das Blei aufhört zu treiben. Man nennt dieses wohl ein Erfrieren oder Ersaufen der Probe. Solche Proben lassen sich durch höhere Hitze wohl wieder ins Treiben bringen, im Allgemeinen aber werden ihre Resultate dann doch unrichtig.

Gegen das Ende des Treibens muss die Temperatur wieder erhöht werden, weil das Metallkorn um so strengflüssiger wird, je mehr der Silbergehalt in ihm zunimmt und auch die letzten Bleitheile nur bei etwas erhöhter Temperatur sich vollständig als Glätte abscheiden und von der Capelle vollständig eingesogen werden. Man darf aber die Hitze nicht zu früh steigern und sie nur nach und nach wieder erhöhen, jedoch nie so stark, dass der Rand von Federglätte wieder zum Flusse kömmt. Das

„Kühle getrieben und heisser Blick
Ist der Probierkunst Meisterstück »

ist sehr alt und enthält eine für das Abtreiben sehr wichtige Wahrheit.

Je reicher das zu untersuchende Erz ist und um so grösser demnach das Silberkorn ausfällt, um so mehr hat man sich nach dem Abblicken der Proben, d. h. nachdem die letzten Glättereste von der Metalloberfläche und das Regenbogenfarbenspiel verschwunden sind, vor einem zu schnellen Erkalten und Erstarren des Silberkorns zu hüten, weil ein schnelles Abkühlen ein tumultuarisches Krystallisieren des Silbers, das sogenannte Spratzen oder Ausblumen, hervorruft. Dieses Spratzen ist zwar stets ein Beweis von der Brandfeine des Silbers, aber es gibt auch leicht zu einem wenn auch häufig nur geringen Silberverluste Veranlassung.

Das Silberkorn muss auf der Oberfläche vollkommen glänzend sein, halbkugelförmig bis rund und silberweiss erscheinen, sich mit der Kornzange leicht von der Capelle ablösen lassen, sich auch da, wo es auf dieser aufsass, nach dem Abbürsten rein zeigen und eine reine silberweisse Farbe besitzen, obgleich diese hier ohne Glanz ist. Körner, welche durch Risse oder kleine Vertiefungen in der Capelle entstandene Wurzeln haben, sind als unrichtig zu verwerfen, da solche Wurzeln stets bleihaltig bleiben. Für das Abwiegen der Silberkörner ist zu bemerken, dass man stets, wenn man nicht völlig silberfreies Blei für die Proben verwenden kann, gleichzeitig mit der Probe 8 Centner (oder so viel man zur Probe verwandt) Probierblei besonders zu verschlacken und abzutreiben hat. Das hierdurch erhaltene kleine Silberkorn ist als Gehalt des Bleizusatzes (der Bleischweren) beim Abwiegen zu den Gewichtstücken zu legen und so in Abzug zu bringen.

Die Silberkörner werden bis auf die kleinste Abtheilung des Probiergewichts ausgewogen. (Diese besteht in Hannover z. B. in $1/4$, seltener in $1/8$ Loth, in Sachsen in $1/2$ Pfundtheil, im Österreichischen in Quentchen und Denären &c.) Finden für die Angabe des Silbergehalts, wie in mehreren Bergwerksdistrikten der Fall ist, besondere Vorschriften statt, so sind dieselben für bestimmte technische oder ökonomische Zwecke zu beachten.

Selbst bei dem allersorgsamsten Abtreiben kann nun nicht vermieden werden, dass eine geringe Silbermenge durch die Bleiglätte mit in die Capelle geführt wird. Ob dieser Verlust einem mechanischen Fortführen kleinster Silbertheilchen zuzuschreiben sei oder ob er durch eine Oxydation des Silbers bedingt oder auch aus beiden Ursachen zugleich herbeigeführt werde, darüber sind die Meinungen der Metallurgen getheilt. Man nennt dieses für die Probe verloren gehende Silber, und auch wohl die Thatsache selbst, den Capellenzug. Er ist um so geringer, je richtiger das Abtreiben nach den mitgetheilten Regeln geleitet wird und je mehr Sorgfalt man auf die Herstellung guter Capellen angewandt hat. Er wächst bei jedem Verstosse hiergegen.

Wird die in die Capelle gezogene Glätte durch eine Bleiprobe reduciert und das gewonnene Blei von mehreren solchen

Proben gesammelt, dann ohne Zusatz von Probierblei verschlackt und abgetrieben: so kann man sich leicht von der Thatsache, dass Capellenzug stattfindet, überzeugen, so wie auch dessen Grösse bestimmen. *)

Über die Grösse der bei der sorgsamsten Arbeit durch den Capellenzug verloren gehenden Silbermenge sind die Angaben verschieden. Im Allgemeinen kann man sie bei Erzen von einigen Lothen Silber im Centner zu 2 bis 5 Procent des Silbergehalts anschlagen und als Regel annehmen, dass sie, auf Procente des Silbergehalts berechnet, bei reichen Proben geringer ist, als bei armen. Bei Angabe des durch die Probe gefundenen Silbergehalts wird der Capellenzug nicht mit in Rechnung gezogen.

Das bei der Silberprobe gewonnene Silberkorn ist nie chemisch rein, sondern nur brandfein. Die Verunreinigung durch fremde Körper ist aber so unbedeutend, dass bei der Erzprobe auf sie nicht weiter Rücksicht genommen wird. Diese Verunreinigungen, welche nach der Beschaffenheit der Nebenbestandtheile des Probierguts verschieden sein können, compensieren in etwas, jedoch nicht gänzlich, den Verlust durch Capellenzug.

Es wird über das Abtreiben später bei den Silberlegierungen noch weiter die Rede sein.

Die chemischen Vorgänge beim Ansieden oder Verschlacken beruhen theils auf der bei ihm eintretenden Röstung des Erzes (vergleiche oben Pag. 98), theils auf der Eigenschaft des sich bildenden Bleioxyds, mit allen Erden und Oxyden der unedlen Metalle eine Schlacke bilden zu können und sich so, ist es in genügender Menge vorhanden, als universales Flussmittel zu verhalten; ausserdem aber noch ganz wesentlich auf der Einwirkung, welche Bleiglätte auf Schwefelmetalle ausübt und die schon bei einer mässigen Rothgluth lebhaft beginnt.

Am vollständigsten ist die gegenseitige Zersetzung der Glätte und Schwefelmetalle von Berthier untersucht,**) der gefunden hat, dass wenn

*) Dieser Capellenzug soll zur Zeit alchemistischer Träumereien zu dem Glauben veranlasst haben, Blei könne durch wiederholte Verschlackung zum Theil in Silber verwandelt werden.

**) Poggend. Annal. Bd. XV, S. 278.

man bei Abschluss der atmosphärischen Luft Glätte in hinreichender Menge auf Schwefelmetalle wirken lässt, letztere gänzlich zersetzt werden. Meistens entwickelt sich aller Schwefel als schwefligsaures Gas und das Metall bleibt zurück, entweder legiert mit dem von der Reduction der Bleiglätte herrührenden Blei oder als Oxyd, verbunden mit dem nicht reducierten Theile der Bleiglätte. Die zur vollständigen Zersetzung eines Schwefelmetalles erforderliche Menge Glätte ist beträchtlich und nicht gleich für die verschiedenen Schwefelmetalle. Wenn man weniger als nöthig ist anwendet, so wird nur ein Theil des Schwefelmetalles zersetzt und eine entsprechende Menge des Bleioxydes reduciert; der Rest des Bleioxydes und des Schwefelmetalles bilden gemeinschaftlich mit dem Metalloxyde, welches sich etwa aus letzterem gebildet hat, eine Verbindung, welche zu den Oxysulfureten gehört und in der Regel sehr schmelzbar ist. Das Schwefelkupfer macht in letzterer Beziehung eine Ausnahme, da es mit Glätte zu keinem Oxysulfurete zusammen schmilzt. Gewöhnlich ist die Verbindung der Bleiglätte mit dem Schwefelmetalle sehr innig; durch einen grösseren Zusatz von Glätte werden aber diese Oxysulfurete vollständig zersetzt. Viele Oxyde verringern auch, indem sie sich mit dem Bleioxyde verbinden, die zersetzende Wirkung desselben auf die Schwefelmetalle beträchtlich. *) Die Schwefelungen der Alkalien und alkalischen Erden entwickeln mit Glätte keine schwefliche Säure, sondern aller Schwefel wird in Schwefelsäure umgeändert. In Bezug auf die übrigen häufiger vorkommenden Schwefelmetalle ergaben die Versuche Folgendes. — Schwefelkupfer wird von Glätte unter Entwicklung von schweflicher Säure und gleichzeitiger Bildung von Kupferoxydul und metallischem Blei vollständig und leicht zersetzt, doch sind hierzu auf 1 Theil Schwefelkupfer 20 Gewichtstheile Glätte erforderlich. Bleioxyd, welches bereits mit einer beträchtlichen Menge Kupferoxydul verbunden ist, übt keine Wirkung mehr auf das Schwefelkupfer aus. Schwefelquecksilber, Zinnober, verlangt etwa 10—12 Gewichtstheile Glätte zur vollständigen Zersetzung, bei der sich Quecksilber metallisch verflüchtigt. Schwefelwismuth verlangt zur vollständigen Zersetzung 20 Gewichtstheile Glätte. Der gesammte Wismuthgehalt legiert sich dabei mit Blei und geht nicht als Oxyd mit dem Bleioxyde in Verbindung. Schwefelmolybdän verlangt 40—50 Gewichtstheile Glätte, um gänzlich zersetzt zu werden. Es bildet sich dabei keine Legierung von Molybdän und Blei, sondern alles Molybdän wird oxydiert. Schwefelmangan bedarf zur Entschwefelung 30 Gewichtstheile Glätte. Das Mangan oxydiert sich nur zu Oxydul, tritt aber gleichzeitig noch Luft hinzu, so oxydiert es sich höher. Einfach-Schwefeleisen wird durch 30 Gewichtstheile Bleiglätte zersetzt und das Eisen, vorausgesetzt dass keine Luft zutritt, in Oxydul verwandelt. Schwefelkies verlangt dagegen bis circa 50 Gewichtstheile Glätte, soll er durch diese zersetzt werden. Kupferkies bedarf wenigstens 30 Gewichts-

*) Ausser den Metalloxyden behindert vorzugsweise mit dem Bleioxyde verbundene Kieselerde die zersetzende Einwirkung derselben. Kieselerde in hinreichender Menge der Glätte zugesetzt, hebt sogar alle Einwirkung derselben auf Bleiglanz auf.

theile Glätte zur Zersetzung. Bei Schwefelzink, Blende, reichen zur Zersetzung und Verschlackung, wobei sich alles Zink oxydiert, 25 Gewichtstheile Bleiglätte aus. Schwefelzinn, Mussivgold, erfordert 25—30 Gewichtstheile Glätte; es bildet sich keine Legierung von Blei mit Zinn; letzteres oxydiert sich. Schwefelantimon verlangt wenigstens das 25fache Gewicht Bleiglätte und das Antimon geht als Oxyd in die Schlacke. Bei geringem Glättzusatze bilden sich sehr leicht Oxysulfurete. Schwefelarsenik. Das Operment bildet mit dem Bleioxyde Verbindungen, die ungemein schmelzbar sind und die sich nur durch einen grossen Überschuss von Bleiglätte vollständig entschwefeln lassen. Auf 1 Theil braucht man wenigstens 50—60 Gewichtstheile Glätte. Das ausgeschiedene Blei enthält keinen Arsenik. Letzterer wird also durch die Glätte oxydiert. Schwefelblei. Bleiglanz und Bleiglätte wirken schon bei der Rothgluth so auf einander, dass sie sich gegenseitig zersetzen, ohne dass je ein Oxysulfuret dabei gebildet wird. Wendet man 2 Atome Bleiglätte (5578) auf 1 Atom Bleiglanz (2991) oder 1865 Bleiglätte auf 1000 Bleiglanz an, so bekommt man nur regulinisches Blei. Herrscht die Bleiglätte vor, so wird ein Theil derselben nicht reduciert und dieser bedeckt dann das Blei. Ist dagegen Bleiglanz im Überschusse, so bildet sich eine niedrige Schwefelung des Bleies, welche sich über dem metallisch ausgeschiedenen Bleie bei langsamen Erkalten absetzt. *) Wenn aber die Bleiglätte mit einem gewissen Antheile irgend eines Oxyds oder Schwefelmetalls verbunden ist, so verliert sie ihre oxydierende Wirkung auf den Bleiglanz und dann kann sie sich mit diesem, wie mit anderen Schwefelmetallen verbinden, ohne dass eine gegenseitige Zersetzung eintritt. Ein neuer Zusatz von Glätte zersetzt jedoch auch dieses Oxysulfuret. Arsenikníckel bedarf einer bedeutenden Glättemenge um völlig zersetzt zu werden.

Es ist bereits angegeben, dass bei diesen Versuchen der Luftzutritt abgehalten wurde. Sie wurden in einer Temperatur vorgenommen, welche ein Muffelofen leicht erzeugt.

Beim Verschlacken beobachtet man nun, wenn das Probiergut, wie dieses bei den meisten Erzen der Fall ist, Schwefelmetalle enthält, dass die Röstung des Erzes zwar gleich nach dem Einschmelzen eintritt, dass aber die Zersetzung erst rascher vorschreitet, wenn sich ein Theil des Kornbleies oxydiert hat und also die Wirkung des Bleioxyds mit ins Spiel kömmt. Die Verschlackung der in dem Erze enthaltenen Erden und Oxyde beginnt erst, nachdem sich eine grössere Menge Bleioxyd gebildet hat.

---

*) Die Angabe, dass 1795,7 schwefelsaures Bleioxyd ($\dot{P}b\, \dddot{S}$) mit 1495,7 Schwefelblei (Pb S) zusammen geschmolzen 2589 Blei (2 Pb) und 802,34 schwefliche Säure (2 $\ddot{S}$) geben, habe ich nicht bestätigt gefunden. (Vergleiche auch Erdmann's Journ. für techn. und ökon. Chemie Bd. XI, Pag. 341.)

Man bedarf zum ganzen Processe des Verschlackens $^3/_4$—$1^1/_4$ Stunden und das Resultat einer richtig geleiteten Probe ist nun, dass sich das Probiergut durch die Röstung und die Einwirkung der Bleiglätte vollständig zersetzt hat, sich also auch kein Oxysulfuret, welches noch etwas Silber zurückhalten könnte, mehr in der Schlacke befindet, dass sich die vorhandenen Erden und Oxyde mit der Bleiglätte, unterstützt durch den Boraxzusatz, zu einer vollkommenen und leichtflüssigen Schlacke vereint haben und dass sich das Silber, in welcher Verbindung es auch immer im Probiergute enthalten gewesen sein mag, mit dem zurückgebliebenen Blei legiert und vollständig in ihm angesammelt hat.

Träte bei der Verschlackung nicht zugleich eine Röstung ein, so würde man oft den Zusatz von Kornblei bedeutend erhöhen müssen, um für die Zersetzung silberhaltiger Schwefelmetalle die Glättmenge zu gewinnen, welche nach den mitgetheilten Versuchsresultaten dazu erforderlich sind. In den meisten Fällen reicht man aber mit dem Verhältnis von 8 Theilen Kornblei zu 1 Theil Probiergut aus; in einzelnen Fällen jedoch, von denen später noch die Rede sein wird, muss man den Kornbleizusatz mehr oder weniger erhöhen.

Zweite Verfahrungsweise.

Auf das Verhalten der Glätte zu den Schwefelmetallen, Erden und Oxyden gründet sich noch eine andere Probiermethode, bei welcher man das ungeröstete Erz entweder mit Glätte allein oder mit Glätte und noch einem Flussmittel in einem Thontiegel schmilzt. In beiden Fällen, besonders in letzterem, wird dann wohl auch etwas Kohle zugesetzt oder die Schmelzung in einem Kohlentiegel vorgenommen. Die Schmelzung kann übrigens unter der Muffel oder im Tiegelofen geschehen; sie verlangt etwas weniger Zeit, als häufig zur Verschlackungsprobe erforderlich ist. Ein Schmelzen des Probiergutes mit Glätte allein ist nur dann zulässig, wenn es so viel Schwefelungen enthält, dass durch die Zersetzung derselben eine genügende Bleimenge zur Ansammlung des Silbers erzeugt wird. Ein Zuschlag von 25 Probierpfund Boraxglas auf 1 Centner Erz ist nie nachtheilig und häufig zur Beförderung einer guten Schmelzung

erforderlich. Aus dem Früheren erhellet, dass in den meisten Fällen auf 1 Centner Erz 20—30 Theile Glätte genügend sind; oft reichen bei reichlichem Boraxzusatze 8—12 Theile Glätte völlig aus.

Wird durch ein blosses Schmelzen mit Glätte eine zu kleine Bleimenge ausgeschieden, so kann man etwas (2—6 Pfund) Kohlenstaub zusetzen, oder man versetzt die Glätte mit einigen Centnern schwarzen Flusses. Auch kann man Glätte, Pottasche und Kohlenstaub zusammen anwenden. Hier ist ebenfalls ein Zuschlag von circa 25 Pfund Boraxglas zu empfehlen. Durch den Zusatz eines alkalischen Flussmittels wird eine geringere Menge Glätte erforderlich und man pflegt dann mit dem Zusatze der letzteren nicht über 8 Centner zu 1 Centner Erz zu steigen.

Stets ist es vortheilhaft das mit den Zuschlägen bereits genau vermengte Probiergut mit einer Lage Kochsalz im Tiegel zu überdecken.

Man kann auch zur vollständigen Ansammlung des Silbers 1 Centner des Probierguts mit 4—8 Centnern Glätte und 25 Pfd. Borax oder mit 4 Centnern Glätte und 2—4 Centnern Pottasche schmelzen und nach dem Flüssigwerden der Masse 4 Centner Blei nachtragen, entweder in Form eines runden Bleches oder als Kornblei, indem man solches über die ganze Oberfläche möglichst gleichförmig vertheilt.

Statt eines Zusatzes von Kohle oder schwarzem Fluss die Schmelzung in Tiegeln vorzunehmen, wie einige Probierer vorgeschlagen haben, ist weniger zweckmässig, weil man dann die Grösse der sich bildenden Bleimenge weniger in der Gewalt hat, und leicht die Einwirkung der Glätte auf die Schwefelung beeinträchtigt wird.

Da bei allen diesen Proben durch die Entweichung der sich erzeugenden Gase ein Aufblähen der schmelzenden Masse eintritt, so müssen die gewählten Tiegel geräumig genug sein.

Alle diese Methoden sind bestimmt, das Ansieden zu ersetzen. Sie bezwecken wie dieses eine vollständige Zersetzung des Probierguts, vollständige Ansammlung des Silbers in dem Blei und die Verschlackung der unhaltigen Bestandtheile. Die gewonnene Bleilegierung wird ganz so wie eine durch das Ansieden erzeugte behandelt und auf der Capelle abgetrieben.

Nur in einzelnen später noch näher erwähnten Fällen bietet bei einem sehr geringen Silbergehalte des Probierguts ein Tiegelschmelzen vor der Verschlackung Vortheile; im Allgemeinen aber ist letztere vorzuziehen, da man bei ihr eines guten und richtigen Probenresultates versicherter als beim Tiegelschmelzen ist. Bei letzterem kann man allerdings genaue und richtige Resultate gewinnen; allein es ist zu besorgen, dass man entweder keine vollständige Zersetzung des Probierguts erhält und die Schlacken silberhaltig bleiben oder dass man das Silber in einer unverhältnismässig grossen Bleimenge angesammelt erhält und dann durch das nöthig werdende länger andauernde Abtreiben auf der Capelle einen Silberverlust erleidet. Ausserdem bietet die Verschlackungsprobe, besonders wenn viele Proben zu machen sind, mehr Bequemlichkeit.

Für Schwefelkupfer haltende Erze zieht Karsten ein Tiegelschmelzen bei Ausschluss von Kohle mit dem 20fachen Gewicht Glätte und 20 Procent Boraxglas der Ansiedeprobe vor.

Eine besondere Sorgfalt erfordert die Silberprobe bei solchen Erzen und Hüttenprodukten, welche bedeutende Mengen Schwefeleisen, Blende, zinnhaltige Körper, Kupfer-, Nickel- oder Kobaltverbindungen enthalten. Man kann bei allen diesen Körpern durch die Verschlackungsprobe, ist der Silbergehalt nicht äusserst gering, zum Ziele gelangen, wenn man genügende Mengen Kornblei und Borax anwendet; letzterer ist namentlich bei zinnhaltigen Körpern in starken Zuschlägen erforderlich. Grosse Mengen Schwefeleisen und Blende lassen sich mit den geringsten Schwierigkeiten überwinden und es pflegen 12—16 Theile Kornblei auf 1 Theil Probiergut zu genügen. Bei Kupfer- und Zinnverbindungen muss man wohl auf 20—30 Theile Kornblei steigen und bei Kobalt- und Nickelverbindungen oft noch etwas höher. Man kann wohl in solchen Fällen die Verschlackung mit 16 Theilen Kornblei beginnen und den erhaltenen noch nicht abtreibbaren Bleikönig nochmals mit Kornblei verschlacken. Besser ist es aber, gleich anfänglich den durch eine vorläufige Probe nöthig befundenen Kornbleizusatz zu geben, da man dann versicherter ist, dass in den Schlacken kein Silber zurückbleibt.

Mit dem Kornbleizusatze über 8 Centner auf 1 Centner Erz zu steigen, ohne durch die Beschaffenheit des Erzes hierzu veranlasst zu sein, ist fehlerhaft, weil jeder unnöthige Bleizusatz das Ansieden und Abtreiben verlängert und hierdurch zu kleinen Silberverlusten Veranlassung gegeben werden kann.

Ist viel Nickel und Kobalt zugegen, so kann man auch die Methode anwenden, welche Berthier zur Untersuchung der Nickelspeise vorschlägt. Man muss danach das Probiergut mit 10 Theilen Glätte und 2 Theilen Salpeter (oder 3 Theilen salpetersauren Bleioxydes) schmelzen und zwar in starker Hitze. Darauf bedeckt man das geschmolzene Bad mit 1—2 Theilen gewalzten Bleies, um in dem dann erfolgenden gut abtreibbaren Bleikönige alles Silber zu gewinnen.

Dritte Verfahrungsweise.

Die Untersuchung bleihaltiger Silbererze und Hüttenprodukte auf Silber kann unter gewissen Umständen völlig sicher auf die Art geschehen, dass mittelst der Bleiprobe zunächst der Bleigehalt des Erzes oder Hüttenprodukts gesucht und aus dem erhaltenen Bleikönige durch Cupellation der Silbergehalt bestimmt wird. Wenn dieses mit völliger Sicherheit geschehen soll: so darf der Silbergehalt nur einige Lothe betragen und muss der Bleigehalt 30 Procent oder darüber sein und das Probiergut ausser gemengten erdigen Körpern nur wenig an fremden Metallen enthalten. Je mehr in solchen Silber und Blei haltenden Körpern der Gehalt an Blende, Schwefeleisen, an Kupfer-, Arsenik-, Antimon-, Nickel- oder Kobaltverbindungen steigt, um so weniger kann dieses Verfahren zur Bestimmung des Silbergehalts mit Sicherheit angewandt werden; eben so wenig ist es, ganz einzelne Fälle etwa ausgenommen, zuverlässig, wenn der Bleigehalt noch mehr heruntergeht oder der Silbergehalt bedeutend wird. Eine am Hannoverschen Harze für die Probierung der gewöhnlichen Bleischlieche gültige Verordnung bestimmt, dass der Silbergehalt durch die Ansiedeprobe und nicht mehr aus dem bei der Bleiprobe erhaltenen Werkblei gefunden werden soll, wenn er $3\frac{3}{4}$ Loth im Centner Erz übersteigt. Bei einzelnen sonst reinen Schliechen kann der Silbergehalt noch

etwas mehr betragen, ehe sich im Resultate der durch die Bleiprobe und der durch das Ansieden gefundenen Silbermenge eine Differenz zeigt, vorausgesetzt, dass der Bleigehalt 50 Procent und darüber beträgt. Bei allen strengflüssigen und noch mehr bei mit andern fremden Metallverbindungen stark verunreinigten Schliechen tritt jedoch auch bei 50 Procent Bleigehalt bei einem höhern Silbergehalte als 3¾ Loth bald eine Differenz ein und liefert das Ansieden mehr Silber.

Will man aus dem gefundenen Bleigehalte eines Erzes oder Hüttenprodukts dessen Silbergehalt bestimmen, so muss man zur möglichst richtigen Darstellung des Bleigehalts Alles beachten, was später für die Bleiproben angegeben werden soll. Die Erfahrung hat zwar bewiesen, dass sich in den bei der Bleiprobe zuerst ausscheidenden Bleitheilen eine verhältnismässig grössere Menge Silber befindet, als in dem später sich noch abscheidenden Bleie, so dass eine nicht ganz vollständig gerathene Bleiprobe mitunter den Silbergehalt noch ganz annähernd finden lässt; will man aber auf eine richtige Silberbestimmung rechnen können, so muss die Ausscheidung und Bestimmung des Bleigehalts völlig gerathen sein.

Ist der Silbergehalt in einem sehr bleireichen Probiergute (was z. B. bei einigen Bleiglanzen, Glätte, Heerd &c. der Fall ist) so arm, dass das Silberkorn, welches man aus 1 Centner des Probierguts zu erwarten hat, nicht mehr mit Sicherheit verwogen werden könnte, so muss man je nach den Umständen mehr oder weniger Bleiproben mit ihm anstellen. Die erhaltenen Bleikönige werden dann entweder zusammen auf einer Capelle vertrieben oder man verschlackt sie zuvor für sich auf gewöhnliche Weise und treibt den dabei erhaltenen Werkbleikönig dann erst ab. Der Silbergehalt in einem Centner Probiergut wird dann dadurch gefunden, dass man das Gewicht des erhaltenen Silberkorns durch die Zahl der gemeinschaftlich abgetriebenen Bleikönige dividiert.

Enthält ein auf Silber zu untersuchendes Erz &c. merkbare Mengen metallischen Quecksilbers, so ist bei der Untersuchung desselben zu beachten, was später bei Quecksilber enthaltenden Legierungen angegeben ist.

Übrige Verfahrungsweisen.

Wenn das Probiergut sehr arm an Silber ist und dabei nicht zugleich sehr bleireich, so muss hierauf bei der Untersuchung Rücksicht genommen werden.

Es sind für diese Fälle mehrere Methoden gebräuchlich.

Nach der einen Methode wird das silberarme Probiergut, (Fluthabgänge von der mechanischen Aufbereitung der Erze, arme Schlacken und ähnliche Körper) mit dem 3—4fachen seines Gewichts schwarzen Fluss oder eben so viel eines diesem gleich wirkenden Gemenges von Pottasche mit etwas Kohlenstaub (man nimmt circa 10—20 Procent des Probierguts davon) genau vermengt und in einen Thontiegel gefüllt. Hierauf wird die Oberfläche des Gemenges geebnet und mit einer dem Gewichte des Probierguts gleichen Menge reinen Kornbleies gleichförmig überstreut; man überdeckt das Ganze jetzt noch mit einer starken Lage abgeknisterten Kochsalzes und schmilzt es bei nach und nach steigender Hitze im Muffelofen oder (und dann bei aufgelegtem Deckel) im Tiegelofen. Je nach der Strengflüssigkeit des Probierguts muss diese Hitze mehr oder wenig hoch und anhaltend sein. Ist die Substanz sehr strengflüssig, so mengt man ihr bei der Beschickung noch 50—100 Procent Borax zu. Die Tiegel dürfen nicht mehr als bis zu ⅔ angefüllt werden, da die Masse im Anfange der Schmelzung aufsteigt.

Je nach der Geräumigkeit der Tiegel kann man 1—4 Probiercentner des Probierguts zu einer Probe verwenden. Es werden auf die angegebene Art mehrere Tiegel gleichförmig mit demselben Probiergut beschickt.

Nach dem Erkalten werden die Tiegel aufgeschlagen und die gewonnenen silberhaltigen Bleikönige von der Schlacke getrennt, welche nothwendig bei der Schmelzung in dünnem Flusse gewesen sein muss, wenn sie kein Silber zurückhalten soll. Die von je 8 oder 10 Centnern des Probierguts gewonnenen Bleikörner werden gemeinschaftlich (und begreiflich ohne weitern Zusatz von Kornblei) verschlackt und dann auf einer Capelle abgetrieben. Enthält das Kornblei etwas Silber, so müssen gleichzeitig 8 oder 10 Centner desselben verschlackt und abgetrieben werden, um dessen Silbergehalt in Abzug bringen

zu können. Das durch das Abtreiben gewonnene Silberkorn gibt nun den Gehalt von 8 oder 10 Centnern des Probierguts an. Es sei z. B. (nach Abzug des Silbergehalts des Kornbleis) $\frac{1}{4}$ Loth schwer gefunden, so enthält die untersuchte Substanz im Centner $\frac{1}{32}$ oder $\frac{1}{40}$ Loth Silber.

Eine Abänderung dieser Methode besteht darin, dass man, statt der Überdeckung mit Kornblei, bei der Beschickung das gleiche oder doppelte Gewicht des Probierguts reine Bleiglätte mit einmengt und übrigens wie angegeben verfährt. Es müssen dann auch 8—10 Centner Glätte, ist diese nicht völlig silberfrei, durch eine Probe auf Blei (siehe diese) reduciert, verschlackt und abgetrieben werden. Diese Abänderung der Methode ist dann besonders anzurathen, wenn das silberarme Probiergut als Nebenbestandtheil nicht grösstentheils erdige Beimengungen, sondern Schwefelungen enthält.

Diese beiden Methoden empfehlen sich besonders deshalb, weil der Silbergehalt des Probierguts in einer verhältnismässig geringen Bleimenge angesammelt wird und man deshalb beim Abtreiben verhältnismässig nur wenig Silber durch den Capellenzug verliert.

Auf einigen Silberhütten ist es zur Ermittelung des Silbergehalts der Schlacken, bleiarmer Steine &c. gebräuchlich 2 Centner des Probierguts mit Pottasche und etwas Kohlenstaub (oder statt beider schwarzen Fluss), auch wohl mit einem Zuschlage von Borax, unter einer Kochsalzdecke auf die Art zu schmelzen, wie sie später bei den Bleiproben erörtert wird. Die aus 4 solcher Proben (also aus 8 Centnern Probiergut) gewonnenen Bleikörner werden dann gemeinschaftlich auf einer Capelle abgetrieben. Dieses Verfahren haben die Hütten wohl als gewöhnliche Controllprobe für den täglichen Betrieb deshalb gewählt, weil es zugleich gestattet, den Bleigehalt mehr oder weniger annähernd richtig zu bestimmen. Es ist jedoch zu bemerken, dass, wo es auf möglichste Genauigkeit in Bestimmung des Silbergehalts ankömmt, die obigen Methoden im Allgemeinen vorzuziehen sind.

Eine andere Methode besteht darin, die silberarme Substanz mit Kornblei auf die gewöhnliche Art anzusieden; dann aber mehrere durch das Verschlacken gewonnene Bleikönige gemeinschaftlich abzutreiben. Wird die Bleiquantität für eine Capelle zu

gross, so werden mehrere Bleikönige erst vorher nochmals gemeinschaftlich verschlackt. Diese Methode kann nur dann angewandt werden, wenn man völlig silberfreies Kornblei zur Benutzung hat.

Für einzelne Fälle ist zur möglichst genauen Ermittelung eines geringen Silbergehalts aus einem nicht sehr bleihaltigen und sehr mit (namentlich Schwefel-) Verbindungen fremder Metalle (besonders Eisen, Zink, Zinn, Nickel, Kobalt, Kupfer &c.) überladenem Probiergute ein Verfahren auf theilweise nassem Wege anzurathen, besonders wenn zugleich der Kupfergehalt auf diesem Wege mit ermittelt werden soll. Es ist bei der nassen dokimastischen Probe auf Kupfer näher erörtert und besteht darin, das Probiergut mit Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Kochsalz oder Salzsäure zu zersetzen. Der entstehende unlösliche Rückstand enthält das Silber als Chlorsilber und wird auf einem Filter vollständig gesammelt und getrocknet, darauf das Filter nebst Inhalt in einem Ansiedescherben oder kleinen Thontiegel gelegt und mit Kornblei bedeckt. Man stellt diesen bei anfänglich sehr gelinder Hitze unter die Muffel, damit das Filter erst ruhig verkohlt, verstärkt diese darauf, so dass das Blei schmilzt und etwas verschlackt. Die gewonnene Legierung wird darauf abgetrieben und (mit Beachtung des etwaigen Silbergehalts des Kornbleies) verwogen.

Man kann auch eine grössere Menge eines silberarmen Probierguts mit Königswasser zersetzen, den gesammten unlöslichen Rückstand auf ein kleines Filter bringen, die im Wasser löslichen Bestandtheile weglaugen und das getrocknete Filter mit Kornblei wie oben behandeln.

Für die Untersuchung der armen Schlacken kann man auch folgende Methode mitunter mit Vortheil benutzen.

Man schmilzt sie im Thontiegel mit 50 bis 100 Procent silber- und goldleerem Schwefelkies, einigen Procenten Kohlenstaub oder Colophonium und gleichem bis 3fachem Gewichte Borax bei sehr starker Rothgluth. Die Schlacke muss hierbei in dünnen Fluss kommen, damit aller Rohstein (Lech) zu einem Korne zusammenfliessen kann. Dieser Rohstein enthält nun den gesammten Silbergehalt und wird dieser durch eine weitere Behandlung, d. h. Verschlacken des Rohsteins mit Kornblei &c., ermittelt.

Zweite Klasse. Legierungen.

A. **Metalllegierungen, in denen Blei oder Wismuth den Hauptbestandtheil ausmacht,** können, sind sie reich an Silber, sogleich auf der Capelle abgetrieben werden; sind sie arm an Silber, so verschlackt man sie vor dem Abtreiben (begreiflich ohne Bleizusatz) erst auf dem Ansiedescherben. Letzteres muss auch geschehen, wenn noch merkbare Mengen fremder Körper (Steintheilchen, Lech, Speise, erdige Körper &c.) eingemengt sind. Bei armen Legierungen nimmt man gewöhnlich 8—16 Probiercentner zu einer Probe.

B. **Silberhaltiges Zinn** wird am besten zunächst im Ansiedescherben unter der Muffel für sich oxydiert und dann erst mit 16 Theilen Kornblei und 4 Theilen Boraxglas beschickt, verschlackt und abgetrieben. Man kann auch, um die Oxydation des Zinns zu befördern, es mit dem doppelten seines Gewichts Blei zusammenschmelzen und dann erst nach beendigter Oxydation Kornblei und Borax zusetzen. Die Oxydation wird sehr beschleunigt, wenn man die sich bildende Haut mit dem Löffel fortwährend an den Rand des Scherbens abzieht.

C. **Silberhaltiges Eisen, Roheisen und Stahl.** Lassen sich noch Feilspähne abnehmen, so kann man solche mit etwas Kochsalz versetzt unter der Muffel im Scherben oxydieren. Dann erst setzt man zum Verschlacken auf 1 Theil Eisen 8—12 Theile Kornblei, 2—3 Theile Borax und 1 Theil Glaspulver zu und verfährt wie gewöhnlich. Kann man keine Feilspähne oder kleine Stückchen mehr gewinnen, so oxydiert man eine abgewogene Menge in Porzellan (oder Glas) mit ordinärer Salpetersäure, trocknet das gewonnene Oxyd im Gefässe selbst aus und beschickt es dann wie oben zur Verschlackung, gibt aber anfänglich beim Ansieden selbst sehr geringe Hitze, um keinen mechanischen Verlust durch etwa noch entweichende Dämpfe zu haben.

D. **Metalllegierungen, welche Quecksilber enthalten,** (natürliche Amalgame, Produkte der Amalgamation &c.) werden wie gewöhnlich verschlackt und abgetrieben, nur muss wegen Verflüchtigung des Quecksilbers die besondere Vor-

sicht gebraucht werden, dass man die beschickten Proben in den noch kalten oder fast kalten Muffelofen einsetzt und diesen so langsam anfeuert, dass die Proben erst nach 1—1½ Stunden in Fluss kommen. Setzt man die Proben in die heisse Muffel ein, so geschieht die Verflüchtigung des Quecksilbers, besonders wenn dasselbe in grösserer Menge vorhanden ist, so schnell, dass es zum Kochen kömmt und dadurch unfehlbar Theile der Probe aus dem Scherben geschleudert werden. Metallisches Quecksilber, welches nur sehr wenig Silber enthält, kann man in einer gläsernen Retorte zuvor einer vorsichtig geführten Destillation unterwerfen und dann alle Glastheile, an denen der silberhaltende Rückstand haftet, auf gewöhnliche Art im Ansiedescherben behandeln. Man nimmt dann von dem Quecksilber eine etwas grössere Quantität zur Destillation.

E. Legierungen von Silber und Kupfer. Es ist eine alt hergebrachte Gewohnheit, Kupfer, es sei dieses nun rein oder noch mit mehreren Procenten fremder Körper verbunden (Schwarzkupfer), welches in der Mark unter 1 Loth Silber d. h. im Centner nicht über 10—12 Mark Silber enthält, silberhaltiges oder silberreiches Kupfer zu nennen. Steigt der Silbergehalt höher und ist das Kupfer rein, so spricht man von kupferigem Silber oder legiertem und beschicktem Silber. Das Verfahren zu ihrer Untersuchung ist etwas abweichend.

1. Silberhaltiges Kupfer.

Hierzu rechnet man auch Schwarzkupfer, Messing, Tomback, Bronce, Kanonenmetall, Argentan &c. (Auch Nickel würde ähnlich zu behandeln sein.) Enthält das Probiergut ausser Silber und Kupfer nur geringe Mengen fremder Bestandtheile, ist es z. B. Gaarkupfer, gutes reines Schwarzkupfer, so kann es mit 16—18 Theilen Blei sogleich auf der Capelle abgetrieben werden (vergleiche den folgenden Abschnitt, legiertes Silber). Je mehr jedoch die Legierung von Kupfer und Silber noch fremde Körper (Gold, Blei und Wismuth ausgenommen) enthält, um so weniger ist es möglich, sie unmittelbar dem Abtreiben zu unterwerfen. Man muss dann erst, nach vorgängiger möglichst weit getriebener mechanischer Zerstückelung, zunächst eine Ver-

schlackung mit ihr vornehmen, die wie gewöhnlich ausgeführt wird. In Bezug auf den Bleizusatz, mit dem die Verschlackung vorgenommen wird, gilt als Regel: ihn nicht über Erfordern zu erhöhen, auch die Verschlackung durch einen starken Zuschlag von Borax zu befördern. Man kann jedoch gezwungen werden mit dem Bleizusatze bis zum 32fachen Gewichte des Probierguts zu steigen. Das Ansieden, bei dem die eigentliche Röstperiode wegfällt, wird, jedoch bei nicht zu hoher Hitze, so lange fortgesetzt, dass nur ein passend kleiner Bleikönig zurückbleibt. Ein etwaiger Silbergehalt des Kornbleizusatzes wird bestimmt und abgezogen.

2. Legiertes Silber (Barrnproben, Münzproben, Feinproben.)

a. Capellenprobe.

Eine vorgängige Verschlackung findet bei diesen Proben nie statt. Die Legierung wird mit einer bestimmten Quantität Blei sogleich auf der Capelle abgetrieben. Man pflegt für diese Proben in Deutschland allgemein das Markgewicht anzuwenden.

Es ist zur genauen Ausführung dieser Proben nöthig, den Gehalt der Legierung annähernd durch die Probiernadeln, durch die Farbe, welche die Legierung beim Glühen annimmt oder durch eine vorläufige Probe zu ermitteln, falls man ihn nicht bereits auf anderen Wegen in Erfahrung gebracht hat, weil vielfältige Erfahrung lehrt, dass zur möglichst richtigen Ermittelung des Silbergehalts die Menge des beim Abtreiben zuzusetzenden Bleies mit der Zusammensetzung der Legierung in einem gewissen Verhältnisse stehen muss. Ein zu grosser Bleizusatz hat einen Silberverlust zur Folge und bei zu geringem Zusatze gewinnt man kein reines Silberkorn, da dann nicht alles Kupfer in die Glätte geführt werden kann.

Aus dem äussern physikalischen Verhalten einer aus Kupfer und Silber bestehenden Legierung lässt sich ein Schluss auf deren Zusammensetzung machen. Sie ist um so reicher an Silber, je grösser ihr specifisches Gewicht, je weisser ihre Farbe und je geschmeidiger sie ist, d. h. je leichter sie sich hämmern,

schneiden und feilen lässt, (auch je weniger Klang sie hat); und umgekehrt, ist sie um so reicher an Kupfer, je leichter, gelber, härter (und klingender) sie ist. Die Farbe hat man Behufs der Untersuchung auf dem Probiersteine benutzt. Diese Untersuchung setzt die Anfertigung einer Reihe von Legierungen, welche 16, 15, 14, 13, 12, 10 &c. Loth Silber in der Mark enthalten, voraus, die man in Form von kleinen Stäbchen (Nadeln) oder Linsen vorräthig hält. Auf einem glatt geschliffenen, harten, schwarzen Steine (Basalt, Kieselschiefer) macht man nun Striche mit den verschiedenen Probiernadeln und zieht daneben Striche mit der zu untersuchenden Legierung. Bei hinlänglicher Übung kann man durch die Vergleichung der Farbe des Strichs den Gehalt bis auf halbe Lothe (in der Mark) oder noch etwas näher abschätzen. Ist, wie bei Münzen und verarbeiteten Silberwaaren, die Oberfläche der Legierung durch Absieden reicher geworden, so muss solche erst etwas abgescheuert werden, bevor man die Striche zur Vergleichung auf dem Probiersteine zieht.

Diese von den Gold- und Silberarbeitern benutzte Methode kann zu den vorläufigen Untersuchungen von gutem Nutzen sein, obgleich sie auf Genauigkeit keinen Anspruch hat und auch eine kleine Menge von in der Legierung etwa enthaltenem Arsenik, Zink oder Nickel diese fälschlich reicher erscheinen lässt. Der Probierstein wird durch etwas Bimsteinpulver mittelst Leder, welches auf ein Holz gezogen ist, wieder gereinigt.

Minder genau ist die Voruntersuchung, dass man von der ausgehämmerten Legierung kleine Stückchen sehr wenig unter der Muffel glühet; hierbei wird die Oberfläche mehr oder weniger stark von einer Kupferoxydhaut überzogen. Reines Silber wird hierbei matt, bleibt aber weiss; 15löthiges wird gleichförmig graulich weiss; 14½löthiges wird matt graulich weiss mit schwarzen Streifen an den Rändern; 14—13¾löthiges wird fast grauschwarz und 13½löthiges wie alles noch ärmere Silber wird ganz schwarz. Die Temperatur beim Glühen darf jedoch nicht zu hoch sein oder zu lange anhalten, weil sonst die Farben nicht passend hervortreten.

Am sichersten ist die vorläufige Untersuchung, bei der man eine kleine Menge der Legierung, etwa ½ Mark, mit dem 16fachen

Gewichte Blei abtreibt und dann erst, nach annähernd gefundenem Gehalte, zu der genauen Probe übergeht.

Über die beim Abtreiben einer Legierung je nach dem Gehalte derselben zu verwendende Bleimenge hat man Tabellen entworfen, welche aus den Resultaten directer Erfahrung hervorgegangen sind. Erker gab folgende Verhältnisse an:

Wenn in der Mark enthalten sind: Lothe des Silbers	Lothe des Kupfers	So muss Blei zugesetzt werden in Mark	Verhältnis des Kupfers zum Blei
15½	½	4	1:128
15	1	6	1:96
14	2	8	1:64
12 bis 13	4 — 3	10	1:40, :53
9 — 12	7 — 4	14	1:32, :54
4 — 8	12 — 8	15	1:20, :30
1 — 4	15 — 12	16	1:16, :21

D'Arcet gab später etwas abweichende Verhältnisse an, wie folgende Tabelle zeigt:

Die Legierung besteht aus Silber	Kupfer	Gehalt der Legierung an Silber in der Mark: Loth	Silber: Grän	Kupfer: Loth	Kupfer: Grän	Erforderliche Bleimenge nach Einheiten oder Mark	Verhältnis des Bleies z. Kupfer in d. Probe
1,000	0,000	16	—	—	—	0,3	— —
0,950	0,050	15	3,6	—	14,4	3	60:1
0,900	0,100	14	7,2	1	10,8	7	70:1
0,800	0,200	12	14,4	3	3,6	10	50:1
0,700	0,300	11	3,6	4	14,4	12	40:1
0,600	0,400	9	10,8	6	7,2	14	35:1
0,500	0,500	8	—	8	—	16 bis 17	32:1
0,400	0,600	6	7,2	9	10,8		26,66:1
0,300	0,700	4	14,4	11	3,6		22,85:1
0,200	0,800	3	3,6	12	14,4		20,00:1
0,100	0,900	1	10,8	14	7,2		17,77:1
0,010	0,990	—	2,88	15	15,12		16,02:1
Reines Kupfer	1,000	—	—	16	—		16,00:1

Aus diesen durch die Erfahrung im Allgemeinen bestätigten Zahlen geht hervor, dass man über Verhältnis mehr Blei anwenden muss, um das Kupfer in die Capelle zu bringen, wenn dasselbe mit einer grössern Silbermenge verbunden ist.

Die nöthige Bleimenge hängt ausserdem noch von der Temperatur ab, in der man abtreibt. Je niedriger sie gehalten v

um so mehr Blei ist erforderlich und umgekehrt je höher man sie hält, je weniger ist genügend. Zu heisses Abtreiben ist jedoch, wie bereits angeführt wurde, stets mit einem Silberverluste verbunden. Es ist Regel, den Bleizusatz, für den man die Zahlen der obigen Tabellen als ungefähres Anhalten nimmt, nie unnöthig zu erhöhen.

Das absolute Gewicht der beim Probieren angenommenen Einheit beträgt häufig $\frac{1}{16}$ Loth Cölln. (= 256 Richtpfennigstheile). Dieses Gewicht wird als 1 Mark genommen und sind danach die Unterabtheilungen gefertigt. Zu jeder Probe wird dann eine Mark abgewogen, oder ist die Legierung arm, auch ½ Mark, dann aber die von unter sich stimmender Probe und Gegenprobe erhaltenen beiden Silberkörner zusammen verwogen. (In Frankreich wird zu jeder Probe 1 Gramm oder ½ Gramm genommen; 1 Gramm wiegt 280,7564 Richtpfennigstheile.) Die absolute Schwere des Probiergewichts ist zwar an sich gleichgültig; obige Schwere zeigt sich jedoch für die Anwendung bequem und passend.

Von der Legierung wird die zu den Proben erforderliche Menge auf poliertem Amboss mit poliertem Hammer so weit ausgebreitet, dass sie bequem mit der Scheere zerschnitten werden kann. Dann wird zu Probe und Gegenprobe auf einer genauen Kornwaage mit der Vorsicht eingewogen, dass man nicht zu kleine Stückchen nimmt, um einem möglichen Verluste desto sicherer vorzubeugen. Dass das Abwiegen mit grösster Genauigkeit geschehen muss, bedarf kaum erinnert zu werden. Das Abgewogene wird in ein möglichst kleines Quadrat von feinem Papier (Scarnitzel) oder ganz dünner Bleifolie gewickelt.

Die nöthige Bleimenge wird auf einer weniger genauen Waage abgewogen. Man nimmt zu diesen Proben kein gekörntes Blei, sondern lässt jedes zu einer Probe nöthige Quantum aus einem Stücke bestehen, welches man von einem dünnen Bleizaine abschneidet. Sind viele Proben dieser Art zu fertigen, so ist es sehr bequem, wenn man das Blei in kugel- oder halbkugelförmige Eingüsse (in ähnlicher Art, wie die Flintenkugeln gefertigt werden) giesst, welche so justiert sind, dass das abgegossene Bleistück 2, 3, 8, 10 &c. Probiermark wiegt. Die Eingussformen bringen beim Abgiessen zugleich auf das Bleistück eine dieses Gewicht angebende Zahl, um Verwechselungen vorzubeugen. Das Blei muss völlig oder bis auf höchst geringe Spuren frei von Silber sein.

Die Proben lassen sich zwar in jedem guten grossen Muffelofen anstellen; gewöhnlich aber bedient man sich kleinerer Öfen, theils der Kohlenersparung wegen, theils weil sich in einem kleineren Ofen leichter eine Temperaturveränderung hervorbringen lässt. Die Construction eines sehr zweckmässigen Ofens ist Pag. 21. angegeben.

Nachdem nun der Ofen zuvor mit Kohlen von passender Grösse ganz voll nachgefüllt ist, wird zu Probe und Gegenprobe auf zwei gehörig abgeäthmete und heisse Capellen der nöthige Bleizusatz aufgetragen, das Muffelloch mit Kohlen geschlossen und sobald das Blei eingeschmolzen ist und zu treiben anfängt, welches bei genügender Hitze des Ofens sehr bald eintritt, die Legierung nachgesetzt, die nun auch schnell in Fluss kömmt. Einige Probierer haben bei der Untersuchung von fast oder ganz brandfeinem Silber die Gewohnheit, erst das Silber auf die Capelle zu bringen und wenn dieses rothglühet das Blei nachzutragen. Auf diese Weise reicht man mit einer vielleicht um etwas geringern Bleimenge aus. — Zur Beurtheilung der zweckmässigen Hitze beim Abtreiben dienen die bereits früher angegebenen Kennzeichen. Die Temperatur pflegt unmittelbar nach dem Einschmelzen so hoch zu sein, dass man sie durch Schliessen der untern Zugöffnung des Ofens etwas zu mässigen hat; auch kann man nach Erfordern die Temperatur des treibenden Metallbades dadurch erniedrigen, dass man die Capellen weiter nach der Muffelöffnung vorzieht, oder die Probe mit kalten Capellen umstellt oder ein kaltes Eisen (Kühleisen) über sie hält. Geringhaltige Legierungen können anfänglich etwas heisser gehen, als silberreiche; fast reines Silber bedarf zum reinen Abblicken einer geringern Temperatur, als eine arme Legierung. Die Muffelöffnung bleibt während des Treibens bis auf den Raum, welchen eine oder wenige kleine Kohlen einnehmen, völlig geöffnet. Letztere sollen dazu dienen, dass die Capelle nicht unmittelbar vom kalten Luftzuge getroffen wird. Statt ihrer bedient man sich zweckmässig kleiner Eisenstücke, wie sie Pag. 22, Fig. 18. beschrieben sind.

Sobald das Treiben etwas vorgeschritten ist, kömmt noch ein neues Kennzeichen zur Beurtheilung desselben hinzu, nämlich die Farbe des von dem flüssigen Metalle frei gewordenen Theils

(Randes) der Capelle, welche rothbraun sein muss; ist sie weiss, so geht die Probe zu heiss, würde sie schwarz, so geht sie zu kalt.

Erhöht wird die Temperatur durch Öffnung der Zugöffnungen des Ofens, so wie durch ein Zurückschieben der Capellen nach dem hinteren Theile der Muffel. Das Gerathen der Proben hängt, ausser von der Wahl des richtigen Bleizusatzes, vorzugsweise von der guten Leitung der Temperatur während des Treibens und Blickens ab; und letztere steht nur durch sorgfältige Übung zu erlernen.

Sobald das Regenbogenfarbenspiel aufgehört hat, tritt ein reiner heller Glanz hervor; die Probe blickt und ist nun beendigt; sie wird nach und nach langsam der Muffelöffnung genähert, in der man sie eine Zeitlang stehen lässt, um nicht durch zu schnelle Abkühlung ein Spratzen hervorzurufen.

Bei gut gerathenen Proben wird Probe und Gegenprobe gleichzeitig oder unmittelbar nach einander blicken und das Gewicht der mit einer Burst von Schweinehaaren gereinigten Körner gut stimmen. Zeigt sich eine Differenz im Gewichte, so muss die Probe wiederholt werden.

Ausser der entstehenden Gewichtsdifferenz bemerkt man bei Proben, welche mit zu vielem Bleie angestellt sind, dass die Körner statt einer stark halbkugelförmigen, eine mehr kugelförmige Gestalt haben, leichter spratzen und sich von selbst von der Capelle abzulösen scheinen, an der sie, wenn die Proben nicht sehr heiss beendigt sind, wenig anhaften. Der Theil, welcher auf der Capelle sass, ist dann wohl von Bleioxyd gelb gefärbt. Blicken die Proben schlecht, ist das Silberkorn flach und hat es scharfe Ränder, zeigen sich auf seiner Oberfläche graue oder schwarze Flecken von Kupferoxyd, und haftet es sehr fest an der Capelle, so sind dieses, wenn die richtige Temperatur angewandt wurde, Anzeigen, dass nicht die gehörige Menge Blei zu der Probe genommen wurde.

Nach dem Aufhören der Regenbogenfarben darf der Blick weder zu schnell noch zu langsam hervortreten; erscheint er innerhalb der nöthigen Grenzen, so ist das Korn glänzend, rund (mit äusserst schwacher Andeutung von Krystallflächen), lässt

sich leicht von der Capelle trennen und ist unten weiss und körnig. Erfolgt der Blick zu schnell, so ist das Korn an einigen Stellen wie poliert, an anderen matt, haftet mehr an der Capelle und ist unten häufig löcherig; geht das Blicken zu langsam vor sich, so ist die Oberfläche des Korns mattweiss, zeigt mehr oder weniger grosse Eindrücke, hat auch wohl mehr oder weniger Flecken von Kupferoxyd und haftet stark an der Capelle.

Da während der ganzen Dauer der Operation die Aufmerksamkeit in Anspruch genommen wird, so pflegt man nur gleichzeitig auf 2 Capellen abzutreiben. Das höchste, was gestattet sein möchte, ist, zwei verschiedene Proben, also auf 4 Capellen, gleichzeitig abzutreiben; dann muss aber die Muffel so breit sein, dass 4 Capellen in einer Reihe neben einander bequem Platz haben.

Statt mit Blei können diese Legierungen auch mit Wismuth abgetrieben werden. Das gewöhnliche Wismuth des Handels pflegt aber zu unrein hierzu zu sein und muss durch Abtreiben und Reduction des Wismuthoxydes zuvor gereinigt werden. Es genügt zum Abtreiben etwa die Hälfte der Menge, welche von Blei erforderlich sein würde und die Körner spratzen selten oder nie. Da aber das Wismuth theurer ist und eher Übelstände als Vortheil bei der Operation hervorruft, so ist die Anwendung desselben nicht gebräuchlich. Da Wismuth sehr leichtflüssig ist, so ist das Metall fast in stetem Sieden befindlich, wodurch leicht kleine Tröpfchen umhergeschleudert werden. Ausserdem gibt das leichter als Bleiglätte schmelzbare Wismuthoxyd durch das leichtere Eindringen in die Poren der Capelle zu bedeutenderen Silberverlusten Veranlassung und das Silberkorn bleibt immer Wismuth haltend. Dichtere Capellen und niedrigere Temperatur können in etwas diese Übelstände beseitigen. Das Blicken der Proben ist deutlicher und entschiedener. Es ist im Nachfolgenden das Abtreiben mit Wismuth nicht weiter berücksichtigt.

Der bei jedem Abtreiben stattfindende Capellenzug ist bereits erwähnt. Die Grösse desselben ist sehr verschieden und um so grösser, in je höherer Hitze das Abtreiben vorgenommen wurde, je poröser die Capellen sind und je grössere Bleimengen bei gleichem Gehalte der Legierung angewandt wurden. Ausserdem richtet er sich wesentlich nach dem Gehalte der Legierung. Dieser Verlust ist ausserdem selten constant, wenn auch dieselbe

Legierung in demselben Ofen, mit gleichen Capellen und von demselben Probierer angestellt wird. Deshalb hat diese Probiermethode, obschon sie einen so hohen Grad von Genauigkeit gewährt, wie keine andere Metallprobe auf trocknem Wege, dennoch eine Unsicherheit in ihren Resultaten. Sie gibt den Silbergehalt und zwar um eine veränderliche Menge zu geringe an. Dieser Verlust ist von der Münzcommission zu Paris abgeschätzt, wie die folgende Vergleichungstabelle für die Silberproben, welche im Probierlaboratorio der Münz- und Medaillencommission zu Paris angenommen ist, angibt.

Wahrer Silbergehalt	Durch die Capellenprobe gefundener Silbergehalt	Verlust oder Silbermenge, welche dem durch Cupellation gefundenen Gehalte zuzurechnen ist	Wahrer Silbergehalt	Durch die Capellenprobe gefundener Silbergehalt	Verlust oder Silbermenge, welche dem durch Cupellation gefundenen Gehalte zuzurechnen ist
1000	998,97	1,03	500	495,32	4,68
975	973,24	1,76	475	470,50	4,50
950	947,50	2,50	450	445,69	4,31
925	921,75	3,25	425	420,87	4,13
900	896,00	4,00	400	396,05	3,95
875	870,93	4,07	375	371,39	3,61
850	845,85	4,15	350	346,73	3,27
825	820,78	4,22	325	322,06	2,94
800	795,70	4,30	300	297,40	2,60
775	770,59	4,41	275	272,42	2,58
750	745,48	4,52	250	247,44	2,56
725	720,36	4,64	225	222,45	2,55
700	695,25	4,75	200	197,47	2,53
675	670,27	4,73	175	172,88	2,12
650	645,29	4,71	150	148,30	1,70
625	620,30	4,70	125	123,71	1,29
600	595,32	4,68	100	99,12	0,88
575	570,32	4,68	75	74,34	0,66
550	545,32	4,68	50	49,56	0,44
525	520,32	4,68	25	24,78	0,22

Wie schon gesagt sind diese Zahlen jedoch nicht constant und differieren nach den Umständen unter denen man arbeitet.

Schon frühere Versuche (1761—1769) Tillet's zeigten nicht nur, dass das Abtreiben den Silbergehalt der Legierungen zu geringe angibt, sondern auch, dass die Capelle etwa das Doppelte des fehlenden Silbers enthält, und dass folglich das Probe-

korn niemals ganz rein ist, sondern immer etwas Blei und Kupfer zurückhält. Will man diese Metalle nachweisen, so löst man ein oder mehrere reingebürstete Silberkörner in reiner Salpetersäure, fällt das Silber aus der sehr verdünnten Lösung durch Salzsäure ab, dampft die filtrierte Flüssigkeit ein bis auf ein geringes Volum, und untersucht sie nun mit Ätzammoniak, Eisencyankalium und Schwefelsäure.

b. Probierung auf nassem Wege.

Diese erkannten Unvollkommenheiten der Capellenprobe veranlasste das Französische Finanzministerium 1829 eine besondere Commission zu ernennen, um das übliche Probierverfahren zu prüfen und die Veränderungen anzugeben, welche damit vorgenommen werden könnten. Gay-Lussac, welcher an dieser Commission Theil nahm, schlug ein schon früher von ihm in seinem Laboratorio angewandtes neues Verfahren vor, welches sich bei weiterer Ausbildung bis zu einem solchen Grade der Vollkommenheit und praktischen Brauchbarkeit bewährte, dass es fast mathematische Schärfe erreichen lässt und gegenwärtig in Frankreich und in den der Münzconvention vom 30. Juli 1838 beigetretenen Deutschen Staaten bei Ausprägung der Münzen gesetzlich eingeführt ist. Gay-Lussac beschrieb das Verfahren in dem Pag. 5. angeführten Werke. Es soll im Nachfolgenden unter Zufügung einiger Bemerkungen nur eine kurze Beschreibung dieser Probiermethode gegeben werden und muss in Bezug auf weitere Details auf das Werk von Gay-Lussac selbst verwiesen bleiben.

Nach dem Probierverfahren Gay-Lussac's auf nassem Wege findet man den wahren Silbergehalt der Legierung, wenn man ein bestimmtes Gewicht derselben in reiner Salpetersäure auflöst und dann die Menge einer Kochsalzlösung von bekannter Stärke sucht, welche grade hinreichend ist, den ganzen Silbergehalt der Auflösung als Chlorsilber (Silberchlorür) niederzuschlagen.

Demnach wird also der Silbergehalt nicht durch das Gewicht des abgefällten Chlorsilbers gesucht, sondern aus der genau gefundenen Menge der verbrauchten Kochsalzlösung bestimmt, deren Stärke man durch vorgängige Versuche völlig genau kennt.

Man kann nun entweder das Gewicht der verbrauchten Kochsalzlösung oder deren Volum bestimmen. Ersteres erfordert etwas weniger compli-

cierte Apparate, verlangt aber bei der Ausführung mehr Zeit als die zweite Methode, die man für die Praxis angenommen hat.

Will man die Genauigkeit, welche durch dieses Probierverfahren zu erreichen steht, wirklich erlangen: so ist es erforderlich den Silbergehalt bereits annähernd durch eine Capellenprobe, durch eine vorläufige Untersuchung auf nassem Wege oder aus früheren Erfahrungen zu kennen. Das Vorhandensein von Kupfer, Blei oder irgend einem anderen Metalle (mit Ausnahme von Quecksilber) in der Auflösung des Silbers, hat auf die zu seiner Fällung nöthige Kochsalzmenge keinen erkennbaren Einfluss: so dass ein gleiches Gewicht Silber, mag es nun rein oder mit andern Körpern in Verbindung sein, um ausgefällt zu werden, stets eine gleiche Menge Kochsalzauflösung bedarf.

Dass alles Silber ausgeschieden ist, erkennt man daran, dass ein neuer kleinster Zusatz von Kochsalzlösung keine Trübung in der Lösung mehr hervorbringt. Um jede entstehende Trübung zu erkennen ist es nöthig, dass die Auflösung klar sei und dieses erreicht man dadurch, dass man vor jedem neuen Zusatze von Kochsalzlösung die milchige Trübung einige Minuten heftig in der Lösung schüttelt, wobei das Chlorsilber zusammenbackt und nun die Lösung klar werden lässt, indem es sich leicht und vollständig zu Boden setzt.

Zur Ausführung der nassen Probe dem Volum (der Kochsalzlösung) nach, wird nun erforderlich, dass man sich eine Kochsalzlösung von der Stärke darstellt, dass jedes Deciliter (= 100 Cubikcentimeter oder ein Wasservolum, welches 100 Gramm wiegt) derselben genau die Lösung von 1 Gramm chemisch reinen Silbers (siehe dessen Darstellung Pag. 87) in Salpetersäure zersetzt. Sie wird Normalkochsalzlösung genannt. Ferner hat man eine genau 10fach schwächere Kochsalzlösung, die Zehntkochsalzlösung, herzurichten, von der jedes Liter 1 Gramm chemisch reinen Silbers abzufällen vermag. Ausserdem bedarf man eine Auflösung von Silber in Salpetersäure, welche in 1 Liter Flüssigkeit genau 1 Gramm Silber aufgelöst enthält; sie heisst Zehntsilberlösung.

Der Apparat, dessen man sich bedient, muss zunächst in einem Gefässe A Fig. 53. zur Aufbewahrung der Normalkochsalzlösung bestehen; letztere gelangt durch die Röhren Z Z bei Öffnung der Hähne Z′ und R in die Glaspipette Q. Während sich diese mit der Lösung füllt, entweicht die in ihr enthaltene Luft aus dem geöffneten Hahne R′. Die Pipette Q ist so gross, dass sie bis zu dem Strich a b angefüllt ein Deciliter Normalsalzlösung fasst und aus ihrer Mündung c, wenn diese geöffnet wird, in einem zusammenhängenden Strahle auslaufen lassen kann. Bei Verschluss der Hähne R und R′ dient die Schraube V, welche mit einer Öffnung in Verbindung steht, dazu, ein wenig Luft eintreten zu lassen und dadurch einen langsamen Abfluss der Normallösung bei c zu bewirken. In den Blechcylinder F hat man eine Flasche von ähnlicher Form, wie Fig. 54. gestellt; sie enthält die Auflösung der zu untersuchenden Legierung in Salpetersäure und man lässt nun das ganze Deciliter Normalsalzlösung aus der Pipette Q in sie hinein-

laufen. Die Flasche wird jetzt wieder aus dem Blechcylinder F weggenommen und nachdem sich ihr Inhalt nach vorgängigem Schütteln geklärt hat, untersucht man mittelst der Zehntsilber- und der Zehntkochsalzlösung, ob noch eine Trübung durch eine derselben entsteht. Um mittelst der Normalsalzlösung das Silber sogleich möglichst vollständig ausgefällt zu erhalten, ist es erforderlich, eine solche Menge der Legierung in Salpetersäure zur Probe aufzulösen, dass in ihr möglichst genau 1 Gramm reines Silber enthalten ist.

Da man nun bereits annähernd den Gehalt der zu untersuchenden Legierung kennt, oder durch eine vorläufige Probe bestimmt hat: so sieht man diese annähernde Gehaltsbestimmung vorläufig als richtig an und berechnet danach, wieviel der Legierung man einwiegen muss, damit in der abgewogenen und in Salpetersäure aufzulösenden Menge derselben ein Gramm Silber enthalten ist. Vorher berechnete Tabellen, wie sie Gay-Lussac mittheilt, überheben den Probierer noch dieser leichten Berechnung.

Die Zehntsilberauflösung bereitet man dadurch, dass man 1 Gramm chemisch reinen Silbers in 7—8 Gramm reiner Salpeters äureauflöst und diese Lösung bis zu 1 Liter Flüssigkeit mit destilliertem Wasser verdünnt. Man bedient sich hierzu eines Kolbens Fig. 55, welcher bis zu dem Theilstriche a b angefüllt ein Liter Flüssigkeit fasst. Die Zehntsilberlösung wird in einer Flasche mit Glasstöpsel aufgehoben. Zum Gebrauche bei den Proben füllt man davon in ein Glas F Fig. 56, welches etwa $\frac{1}{2}$ Liter fasst und mit einem Korkstöpsel verschlossen wird, durch welchen eine Saugröhre P geht, welche auf die Weise geaicht ist, dass wenn sie bis zu dem Striche c d gefüllt ist, sie ein Cubikcentimeter (= dem Volum von 1 Gramm Wasser) herausfliessen lässt. Um nun mittelst der Saugröhre P ein Cubikcentimeter Flüssigkeit, — welches $\frac{1}{1000}$ des Gesammtvolums entspricht, in dem jetzt 1 Gramm Silber aufgelöst enthalten ist, — herauszunehmen, hebt man die in die Flasche F eingetauchte Saugröhre wieder hervor, während man ihr oberes Ende mit befeuchtetem Finger schliesst und lässt durch gelindern Druck desselben, wodurch also etwas Luft eintreten kann, die Flüssigkeit aus der untern Öffnung o bis zu dem Theilstriche c d abfliessen. Jetzt schliesst man durch stärkeren Fingerdruck die Röhre sogleich völlig, bis man sie über eine Flasche gebracht hat, in welche sich ihr Inhalt durch Wegheben des Fingers entleeren soll. Ein auf diese Art genommenes Cubikcentimeter nennt man ein Tausendtel; es ist leicht $\frac{1}{2}$, selbst $\frac{1}{4}$ Tausendtel ausfliessen zu lassen.

Zur Bereitung der Normalkochsalzlösung nimmt man als vorläufiges Anhalten, dass wenn Salz und Wasser rein wären, man auf 100 Liter Flüssigkeit 542,740 Gramme Kochsalz nöthig hätte. (Eine leichte stöchiometrische Rechnung führt zu diesem Resultate.) Es genügt jedoch käufliches Kochsalz anzuwenden, von dem man sich in gewöhnlicher Temperatur eine grössere Quantität gesättigter Auflösung darstellt und solche filtriert aufbewahrt. Man erfährt, wieviel Salz sie enthält, wenn man eine bestimmte Menge davon abdampft. Man habe nun z. B. gefunden, dass 100 Gramm derselben nach

zogenen Schwämme oder einem elastischen mit Tuch überzogenen Eisendrahtgeflechte.

Will man die Pipette Q mit Normalsalzlösung füllen, so verschliesst man ihre Mündung c mit dem Finger, öffnet die betreffenden Hähne R und R′ und lässt von der Lösung so lange hineinlaufen, bis sie etwas über den Merkstrich a b aufsteigt. Dann schliesst man die Hähne R und R′, nimmt den Finger weg, bringt das Ende c der Pipette mit dem Wischzeuge in Berührung und lässt durch sehr langsames Eintreten von Luft durch die Schraube V die Lösung genau bis zum Theilstriche a b abfliessen; schliesst sodann die Schraube V und öffnet sie von neuem, wenn man den Cylinder mit seiner Flasche unter die Öffnung geschoben hat, wodurch dann in letztere der Inhalt der Pipette langsam einfliesst. Der oder die letzten Tropfen, welche in der Öffnung der Röhre bei c hängen bleiben und nicht im zusammenhängenden Strahle mit ausfliessen, werden bei keiner Probe und Rectification mit in Betracht gezogen, und durch eine abermalige Berührung mit dem Wischzeuge weggenommen.

Um Verwechselungen zu vermeiden, ist jede Flasche Fig. 54. und ihr Stöpsel mit einer Nummer versehen. Um das Schütteln der Flaschen zu erleichtern, hat Gay-Lussac einen Apparat Fig. 57. angegeben, welcher 10 Flaschen fasst, oben durch die Feder R gehalten wird und unten mit einer Spiralfeder in Verbindung steht. Die Flaschen werden in ihm durch kleine Keile befestigt, ausserdem muss er eine Vorrichtung enthalten, welche während des Schüttelns die Stöpsel der Flaschen festdrückt. Letztere ist in der Zeichnung nicht angegeben.

Noch ein anderer Apparat fasst 10 Flaschen, um in ihnen, im Wasser- oder Sandbade, die Legierungen aufzulösen.

Als Beispiel für die Ausübung der nassen Probe dem Volum nach sei eine Vereinsmünze (ein 2 Thlr. = $3\frac{1}{2}$ fl. Stück) zu untersuchen. Man weiss, dass in solcher in 1000 Theilen 900 Theile Silber und 100 Theile Kupfer (14 Loth 7,200 Grän Silber in der Mark) enthalten sein müssen. Es ist eine Abweichung von 3 Tausendteln im Gehalte auf oder ab unbeschadet ihrer Gültigkeit nach dem Münzgesetze gestattet.

Um die Menge der Legierung zu bestimmen, welche man zur Probe einwiegen muss, macht man nun die Berechnung dieser Gewichtsmenge nicht für den Gehalt von 900 Tausendtel, sondern für einen Gehalt von 897 Tausendtel, weil die Erfahrung gelehrt hat, dass es weit sicherer und einfacher ist bei Beendigung der Proben den Gehalt durch Zusatz von Tausendteln der Zehntsalzlösung zu erhöhen, als gezwungen zu sein, Zehntsilberlösung zuzusetzen, ihn also niedriger zu finden, als man bei der Berechnung und dem Abwiegen der Legierung nach dem angenommenen Gehalte vermuthet hat. Die Lösungen, zu denen man Zehntsilberlösung zugesetzt hat, klären sich weit schwieriger, als wenn man Zehntsalzlösung zusetzen muss. Oft klären sie sich gar nicht, so dass man gezwungen ist, eine neue Probe mit etwas mehr einzuwiegender Legierung zu beginnen.

Da wir in unserm Beispiele also annehmen, in 1000 Theilen seien

897 Theile reines Silber enthalten: so müsste man, um 1000 Theile feines Silber zu haben, 1114,83 Tausendtel der Legierung einwiegen.*) Da es aber unmöglich ist, diesen Bruch von einem Tausendtel auf der Waage dem Gewichte nach genau zu nehmen: so wiegt man 1115 Tausendtel, d. h. 1,115 Gramme, zur Probe ein. (Nun sucht man noch den genauen Gehalt, welcher dieser runden Summe entspricht und dazu hat man

$$1115 : 1000 = 1000 : x = 896{,}86$$

d. h. man geht davon aus, die Legierung enthalte in tausend Theilen 896,86 Theile Silber und nicht 897,00.)

Die abgewogene Probe wird ohne Verlust in die Flasche gebracht, 6—10 Gramm Salpetersäure von 32° zugesetzt und im Marienbade aufgelöst. Mit einem in eine rechtwinklich gebogene Glasröhre endenden kleinen Blasebalge treibt man die gebildete salpetrige Säure aus der Flasche. Diese stellt man hierauf in den Blechcylinder F Fig. 53, füllt die Pipette Q auf die angegebene Art und lässt ihren Inhalt in die Flasche fliessen. Im Schüttelapparate wird hierauf der Inhalt der Flasche 2—3 Minuten lang heftig geschüttelt und nach dem Absetzen des Chlorsilbers und Klären der Flüssigkeit mittelst der Saugröhre ein Tausendtel von der Zehntsalzlösung zugesetzt. Entsteht dadurch auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Trübung, so verschliesst und schüttelt man die Flasche aufs neue, worauf man ein zweites Tausendtel der Kochsalzlösung zusetzt. Diese Operation wird nach jedesmaligem Schütteln so lange wiederholt, bis durch einen weiteren Zusatz keine Trübung mehr erfolgt. Angenommen man habe um zu diesem Ziele zu gelangen 4 Tausendtel Salzlösung (welche 4 Tausendtel Gramm reinen Silbers entsprechen) zusetzen müssen: so hat man nun alle Data, um den Silbergehalt des untersuchten Stückes feststellen zu können.

Zunächst ist klar, dass das zuletzt zugesetzte Tausendtel nicht mit in Rechnung gezogen werden kann, weil es nichts mehr wirkte. Es bleiben daher für die Berechnung noch 3 Tausendtel. Man kann aber annehmen, dass schon das 3te Tausendtel zu viel war und dass, wenn man es nur

---

*) Metallgemische pflegen nicht so zu erkalten, dass die erstarrte Legierung eine durchaus gleichförmige Beschaffenheit zeigt. Diejenigen Stellen, welche am schnellsten erkalten, pflegen am reichsten an dem strengflüssigsten Metalle zu sein; diejenigen hingegen, welche beim Erkalten am längsten flüssig bleiben, am reichsten an dem leichtflüssigsten Metalle. Sehr auffallend tritt diese Erscheinung bei den aus Kupfer und Zinn bestehenden Legierungen hervor, weit weniger auffallend bei den Legierungen aus Kupfer und Silber. Die 2 Thlr. Stücke sind nun aus Zainen c d e f Fig. 58. ausgeschnitten, an denen die Ränder c d e f etwas schneller erkalten, als die Mitte, daher letztere um eine, jedoch fast verschwindende, Menge reicher an Kupfer, als die Mitte des Zains sind. An den Stellen x und y kann daher die Münze etwas ärmer, als in der Mitte sein. Um nun jedenfalls einen richtigen mittleren Gehalt derselben durch die Probe zu bekommen, nimmt man von der Münze einen Quadranten weg und schneidet dann die Stücke a und a′ zu den Proben aus; von jedem Stück nimmt man dann etwa gleiches Gewicht zu jeder einzelnen Probe.

Als geschichtliche Notiz hier noch die Bemerkung, dass vor der öffentlichen Bekanntwerdung des praktischen Theils der Methode von Gay-Lussac in Deutschland Jordan in Cassel (Poggendorffs Annalen der Physik u. Chemie Bd. 34, Pag. 46, Taf. I.) ein Verfahren ausfindig gemacht und später beschrieben hat, welches zwar genaue Resultate gewähren kann, aber, wie mich eigene Erfahrung zur Genüge überzeugt hat, in Bezug auf Bequemlichkeit bei der Anwendung dem Verfahren von Gay-Lussac weit nachsteht. *)

Es ist schon angegeben, dass das Vorhandensein von Quecksilber auf die Menge der zur Abfällung des Silbers nöthigen Kochsalzlösung Einfluss hat, die Probe dann also unrichtig wird. Ob Quecksilber vorhanden sei, kann bei diesen Proben dadurch erkannt werden, dass das abgefällte Chlorsilber, welches sich sonst, dem zerstreuten Lichte im Zimmer ausgesetzt, leicht und merklich färbt, nicht mehr gebläut wird, sobald es 4—5 Tausendtel Quecksilber enthält. Bei 3 Tausendtel Quecksilber im Chlorsilber ist auch noch keine merkliche Färbung sichtbar, die aber eintritt, wenn der Gehalt noch geringer wird.

Vermuthet man solche geringe Mengen Quecksilber, so schlägt man nur etwas (etwa $\frac{1}{4}$) Silber durch Kochsalzlösung nieder, wobei denn der ganze Quecksilbergehalt mit abfällt und sich durch den Nichteintritt der Färbung des Chlorsilbers noch erkennbar macht.

In allen Fällen, wo demnach Quecksilber sich in der Legierung befindet, muss das Resultat der nassen Silberprobe verworfen werden und bleibt für die Untersuchung nur eine Capellenprobe anwendbar.

F. In Legierungen von Silber und Gold, sowie in Legierungen von Silber und Platin, wird der Silbergehalt nach Methoden bestimmt, welche bei den Proben auf Gold und Platin angegeben sind.

II. Proben auf Gold.

Dieselben Eigenschaften, welche das Silber so auszeichnen, dass man sie Behufs der Proben auf rein trockenem Wege

---

*) Die Unmöglichkeit, von dem Mechanikus eine völlig cylindrische Röhre, — vorausgesetzt, dass sie nicht matt geschliffen sein soll, was hier nicht zugelassen werden kann, — zu erhalten, macht dieses Verfahren schon sehr unbequem. Hat man nun auch alle Schwierigkeiten, welche eine nicht genau cylindrische Röhre verursacht, einmal glücklich überwunden: so ist man jedesmal gezwungen, die ganze Arbeit zur Einrichtung zu wiederholen, wenn durch einen unglücklichen Zufall die Glasröhre beschädigt werden sollte. Ausserdem kann nur eine neue Probe begonnen werden, wenn die vorhergehende bereits vollständig beendigt ist.

auf dieses Metall benutzt, besitzt auch das Gold und zwar in so hohem Grade, dass Alles, was für diese Proben auf Silber gesagt wurde, auch für die Proben auf Gold gilt und kaum nur wegen des eigenthümlichen Vorkommens des Goldes oder wegen unbedeutender Abweichungen in seinen Eigenschaften einige wenige Modificationen nöthig werden. Man behandelt ein Gold enthaltendes Erz, Hüttenprodukt &c. ganz so wie ein ähnliches Silber enthaltendes. Das Resultat der Probe ist aber, bedingt durch die Beschaffenheit des Probierguts, nie oder nur höchst ausnahmsweise reines Gold, sondern eine Legierung von Gold mit mehr oder weniger Silber. Das Eigenthümliche der Goldprobe besteht demnach vorzüglich in einer weiteren Trennung des Goldes vom Silber. Es ist kein Beispiel bekannt, dass Erze, welche Gold, Kupfer und Blei enthalten, nicht zugleich auch Silber enthalten. Auch das aus Seifenwerken gewonnene Gold ist nicht rein, sondern mehr oder weniger silberhaltig. Das Probierverfahren auf Gold muss daher, vorausgesetzt dass nicht schon eine solche Legierung zur Untersuchung vorliegt, einmal darauf gerichtet sein, das in dem Probiergute enthaltene Gold als silberhaltige Legierung abzuscheiden und zweitens darauf, das Gold aus dieser Legierung isoliert darzustellen.

1. Gewinnung von güldischem Silber.

Zur Bestimmung des in Seifenwerken und sehr fein gepochten Erzen enthaltenen metallischen Goldes bedient sich der Bergmann wohl einer mechanischen Probe, indem er durch Abschlämmen die unhaltigen, specifisch leichteren Theile vom Golde trennt. In den Ungarschen und Siebenbürgischen Goldberg- und Goldwaschwerken dient hierzu ein kleiner Handsichertrog, in Amerika eine runde Scheibe. Ein geübter Arbeiter mag damit ein annähernd richtiges Resultat gewinnen können; auf den Namen einer dokimastischen Probe kann dieses Verfahren jedoch keinen Anspruch machen. Nach Boussingault kann man kiesige Erze, in denen das Gold nur in fein vertheiltem metallischen Zustande enthalten ist, auf die Art genau untersuchen, dass man solche zunächst vollständig abröstet und dann auf dem Sichertroge verwäscht, bis nur reines Gold zurückbleibt. Das

durch die Röstung entstandene leichte Eisenoxyd unterstützt dann die Manipulation sehr. Kersten hat dieses Verfahren zur Untersuchung goldhaltiger Schwefelkiese angewandt, aber im Glascylinder abgeschlämmt und den goldhaltigen Rückstand dann nach Zusammenschmelzen mit Borax und Blei weiter behandelt. Nach den Erfahrungen Tscheffkin's *) möchte jedoch ein Abrösten goldhaltiger Erze zu verwerfen sein, weil dabei eine nicht unbeträchtliche Goldmenge mechanisch verflüchtigt wird. Nach Sage soll man die Goldkiese mit 12 Theilen chemisch reiner Salpetersäure behandeln und den Rückstand, welcher alles Gold enthalten muss, wie bei der Probe auf Silber mit Blei verschlacken. Das durch eine mechanische Aufbereitung im Grossen bereits fast ganz rein abgeschiedene güldische Silber darf nur mit etwas Borax (im Graphittiegel) zusammengeschmolzen werden, um es von geringen Mengen noch etwa anhaftender erdiger Theile zu reinigen.

Als allgemeines dokimastisches Verfahren für Erze, Hüttenprodukte &c. werden nun ganz die Verfahrungsarten auf trocknem Wege angewandt, welche für die entsprechenden Proben auf Silber angegeben sind; nur muss man, wenn das Probiergut, wie es äusserst häufig der Fall ist, sehr arm ist, weit grössere Quantitäten zu einer Probe verwenden, weil man, um die weitere quantitative Scheidung des Goldes vom Silber mit Sicherheit vornehmen zu können, wenigstens bis 9 Probierpfund güldisches Silber nach dem Abtreiben gewonnen haben muss. Hieraus ist ersichtlich, dass bei einem sehr armen Probiergute zu einer Probe 5—600 Probiercentner oder noch mehr erforderlich werden können, und man nur bei einem sehr reichen Probiergute mit einem oder einigen Probiercentnern für eine Probe ausreicht. Diesen Gewichtsmengen gemäss müssen dann auch die Gefässe angewandt werden oder man muss das Schmelzgut in eine entsprechende Anzahl derselben vertheilen. Eine Verschlackungsprobe ist daher im Allgemeinen nur bei einem reichen Probiergute oder einem solchen von mittlerem Gehalte anzurathen, weil sonst die abzutreibende Bleimenge zu gross werden würde. Man

*) Über den Gold- u. Silberverlust bei den Röstarbeiten von Tscheffkin. Weimar 1836.

wählt daher für ein ärmeres gewöhnlich ein Tiegelschmelzen in der Art, wie oben Pag. 121. u. Pag. 126. angegeben wurde. Sind die Nebenbestandtheile des Probierguts erdige Körper, so hat man Blei als Zusatz zu wählen; sind dagegen meist Schwefelungen vorwaltend, so wählt man nur Glätte und setzt keine Kohle oder nur ein kohlenfreies Flussmittel zu. Wesentlich bei diesen Tiegelschmelzungen ist, dass die Masse in vollkommen dünnen Fluss kommt, welches oft, z. B. bei der Untersuchung von Zinkblenden, einige Aufmerksamkeit verlangt, und ferner, dass alle Schwefelverbindungen zerstört werden, da sowohl beim Schmelzen entstandene und nicht wieder zersetzte Schwefelalkalien, als auch unzersetzte Schwefelmetalle kleine Goldmengen zurückhalten. Es ist, um letzteren Zweck sicherer zu erreichen, wohl ein Zusatz von Salpeter empfohlen, indess führt Salpeter durch das Aufschäumen der Proben leicht mechanische Verluste herbei und ein zu grosser Zusatz behindert die Reduction der Glätte; er ist daher nur mit grosser Vorsicht zu benutzen. Für arme Golderze, welche aus einem Gemenge erdiger und kiesiger Substanzen bestehen, ist auch wohl vorgeschlagen, solche mit gleichen Theilen Glas und Boraxglas bei starker Kochsalzdecke zusammenzuschmelzen und den dabei erhaltenen Rohstein (Lech) dann weiter zu behandeln.

Gold enthaltende Legierungen, in denen Blei oder Wismuth den Hauptbestandtheil ausmacht, goldhaltiges Zinn, Eisen und Quecksilber, wie auch ein dem silberhaltigen Kupfer Pag. 30. entsprechend zusammengesetztes goldhaltiges Kupfer, werden ganz so behandelt, wie bei den Proben auf Silber gezeigt wurde.

Das nun nach einer dieser Methoden erhaltene gold- und silberhaltige Blei wird ganz so wie es beim Silber gelehrt wurde abgetrieben; nur müssen die Capellen, da Gold strengflüssiger ist als Silber, besonders gegen das Blicken hin etwas heisser gehalten werden, um das güldische Silberkorn rein zu erhalten. Das Gewicht des Korns zeigt die Summe des Gehalts von Gold und Silber im Probiergute an und dient, nachdem man durch ein weiteres Verfahren den Gehalt an Gold im güldischen Silber bestimmt hat, zugleich zur Ermittelung des Silbergehalts, da dieser einfach der Differenz entspricht. Bei Aufstel-

lung des Porbenresultates pflegt man in Deutschland gewöhnlich den Goldgehalt eines Erzes nicht für den Centner desselben berechnet anzugeben, sondern gibt den Gehalt des güldischen Silbers auf 1 Centner Erz in Mark und Loth berechnet an und fügt dann noch den Goldgehalt des güldischen Silbers auf eine Mark desselben berechnet in Karat und Grän oder Denär hinzu.

2. Trennung des Goldes aus seiner Legierung mit Silber oder mit Silber und Kupfer.

Die dokimastische Trennung des Goldes vom Silber beruht darauf, dass, wenn man die Legierung mit Salpetersäure behandelt, diese das Silber auflöst, das Gold aber nicht angegriffen wird und metallisch zurückbleibt. Enthält das Probiergut z. B. bei Münzen, Luxusartikeln, Seifen-, Wasch- oder Mühlgold, goldhaltigem Kupfer &c. noch Kupfer oder andere verschlackbare Metalle, so müssen diese zuvor durch eine Cupellation mit Blei fortgeschafft werden, da man zweckmässig nur eine von unedlen Metallen freie Legierung der Behandlung mit Salpetersäure unterwerfen kann. Lange Erfahrung hat nun gelehrt, dass die Trennung des Silbers vom Golde nur dann gelingt, wenn die Legierung nicht mehr als etwa ¼ ihres Gewichts Gold enthält. Ist das Gold in grösserer Menge vorhanden, so muss die Legierung zuvor mit einem verhältnismässigen Zusatze von Silber zusammengeschmolzen werden, welches, war Kupfer vorhanden, sogleich bei dem vorgängigen Abtreiben geschieht. Man hat dieses Verhältnisses wegen die Operation die Inquartation, und auch die ganze Trennungsmethode mit Salpetersäure, die Scheidung durch die Quart genannt.

Das Kupfer hat eine grössere Verwandtschaft zum Golde als zum Silber und wird weniger leicht aus seiner Verbindung mit Gold durch Blei auf der Capelle verschlackt, als wenn es mit Silber legiert ist. Hierdurch wird beim Abtreiben eines Kupfer enthaltenden Goldes ein grösserer Bleizusatz nöthig, etwa ein doppelt so grosser, als bei einer entsprechend zusammengesetzten Legierung von Silber und Kupfer erforderlich ist. Es ist sogar nicht möglich, aus einer nur aus Gold und Kupfer bestehenden Legierung das Gold durch Cupellation völlig frei von

Kupfer zu gewinnen, da das Gold, selbst bei dem grössten Bleizusatze, kleine wenn auch nur äusserst geringe Mengen Kupfer zurückhält. Durch die Gegenwart von Silber in der Legierung wird die Abscheidung des Kupfers sehr erleichtert und man muss deshalb einer nur aus Gold und Kupfer bestehenden Legierung eine solche Silbermenge beim Abtreiben zusetzen, dass letztere die des Goldes um etwa das Dreifache übertrifft. Eine nur aus Gold und Kupfer bestehende Legierung lässt sich zwar mittelst Salpetersäure sogleich untersuchen, wenn die Menge des Kupfers wenigstens $1\frac{1}{2}$ Theil auf 1 Theil Gold beträgt; allein diese Methode steht der gewöhnlichen Quartation nach, weil eine solche Legierung schon das erforderliche Ausplatten durch die Oxydation des Kupfers oder auch durch eine gewisse Sprödigkeit erschwert; dann auch die Trennung der letzten Kupfertheilchen schwieriger ist, längeres Sieden mit Salpetersäure verlangt und die Goldröllchen leichter zerbrechen. Legierungen aus Gold und Kupfer allein kommen jedoch äusserst selten oder nie vor; ganz gewöhnlich enthalten sie noch eine grössere oder geringere Menge Silber.

Die Erfahrung hat nun ferner gezeigt, dass die zum Abtreiben einer Legierung anzuwendende Bleimenge eine gewisse Grenze nicht überschreiten darf, wenn man nicht einem Verluste an edlen Metallen ausgesetzt sein will; dann auch, dass wenn das Verhältnis des Silbers zum Golde ein grösseres als das angegebene wird, dadurch gewisse Modificationen in der Behandlung der Legierung nöthig werden. Da nun ausserdem, wie bereits angegeben wurde, bei einem geringeren Verhältnisse des Silbers zum Golde nicht alles Silber durch Salpetersäure aufgelöst wird: so erhellet aus diesen Umständen, dass man zu einer genau und richtig anzustellenden Probe bereits im Allgemeinen die Zusammensetzung der Legierung kennen muss, um danach die Menge sowohl des Inquartationssilbers als des Bleizusatzes bestimmen zu können. Hat man daher nicht anderweitig (etwa durch die ziemlich constante Beschaffenheit eines Erzes, ein und derselben Münzsorte &c.) allgemeine Kenntnis über diese Zusammensetzung, so muss zu ihrer Erlangung mit der Legierung eine Vorprüfung vorgenommen werden, die nur

bis auf etwa ein Karat genau zu sein braucht. Diese besteht entweder in einer Untersuchung mittelst des Probiersteins und vorgerichteter Probiernadeln oder in einer wirklichen Vorprobe, bei der man denn Blei und Silber in einer etwas überreichlichen Menge anwendet.

Die Untersuchung auf dem Probiersteine (vergl. Pag. 132.) gründet sich darauf, dsss je reicher eine Legierung an Gold ist, desto mehr ein damit auf einen schwarzen Grund gezogener (etwa 1 $1/2$ Linien breiter und etwas längerer) Strich eine rein goldgelbe Farbe zeigt und um so weniger von reiner Salpetersäure oder einer Probesäure angegriffen wird. Diese Probesäure besteht aus 98 Theilen reiner Salpetersäure von 1,340 specifischem Gewichte (37° Baumé), 2 Theilen reiner Chlorwasserstoffsäure von 1,173 specifisch. Gew. (21° B.) und 25 Theilen destilliertem Wasser. Zur Gehaltsabschätzung wird nun der Strich einer zu untersuchenden Legierung mit Strichen verglichen, welche man mit Legierungen (den Probiernadeln) von genau bekannten Gehalten gezogen hat. Um den Strich von der zu prüfenden Legierung richtig abzunehmen, hat man darauf zu sehen, dass erst die Oberfläche etwas abgefeilt ist, weil diese verunreinigt oder wie bei den Münzen und Luxusartikeln durch Ansieden und das sogenannte Färben der Goldarbeiter etwas reicher geworden sein kann und auch ein reiner Bruch selten zu erreichen steht. Man bedarf nun 5 Reihen vorgerichteter Probiernadeln. Die 1ste Reihe besteht aus Kupfer und Gold, sogenannte rothe Karatierung, und steigt der Gehalt an Gold nach halben Karaten in den einzelnen Nadeln; die 2te Reihe, weisse Karatierung, enthält Nadeln aus Gold und Silber, in denen der Goldgehalt ebenfalls von halben zu halben Karaten steigt; die 3te enthält Nadeln für eine gemischte Karatierung, in welcher die Menge des Kupfers und Silbers gegen einander gleich ist und der Goldgehalt auch nach halben Karaten steigt; die 4te besteht ebenfalls aus Nadeln für eine gemischte Karatierung, in welcher Silber und Kupfer unter einander in dem Verhältnis von 2:1 mit dem zu halben Karaten steigenden Golde legiert sind, und die 5te Reihe bilden ebenfalls Nadeln für eine gemischte Karatierung, in welcher sich die Menge des Silbers zu der des

Kupfers wie 1 : 2 verhält. Ausserdem hat man in Münzen und Stempelbureaux noch Legierungen, welche genau den gesetzmässigen Gehalten entsprechen. Die Prüfung auf dem Probiersteine beginnt nun damit, dass man ermittelt, zu welcher Art der Karatierung die zu untersuchende Legierung gehört. Dann streicht man von derjenigen Probiernadel dagegen, deren Strich sich in der Farbe am meisten dem der Legierung nähert. Die Striche müssen eine dünne zusammenhängende Lage bilden. Man bringt nun mittelst eines Glasstabes einen Tropfen reiner Salpetersäure auf dieselbe und beobachtet vergleichungsweise deren Wirkung und ob sich, nachdem die Säure kurze Zeit eingewirkt hat, beim Abwischen der Strich unverändert zeigt oder mehr oder weniger abgeht. Auch benutzt man die obige Probesäure, welche so zusammengesetzt ist, dass sie auf eine 18 Karat oder mehr Gold enthaltende Legierung gar nicht einwirkt und der Strich sich, nach der Anwendung der Säure, mit einem feinen leinenen Läppchen nicht abwischen lässt, vorausgesetzt, dass Stein und Säure eine Temperatur von 10—12° hatten. Reine Salpetersäure äussert auf eine Legierung von 15 oder 16 Karat und darüber fast gar keine Wirkung. Die Untersuchung auf dem Probiersteine kann zwar auf Genauigkeit keinen Anspruch machen, besonders wenn der Gehalt an Gold geringer wird, liefert aber zu einer Vorprüfung genügend brauchbare Resultate, verlangt jedoch ein scharfes und in diesen Untersuchungen sehr geübtes Auge. Da nun ausserdem die Anfertigung der Probiernadeln langwierig ist, weil man nicht stets schnell auf den verlangten Gehalt kömmt, auch nicht immer gut geschmeidige Legierungen erhält: so pflegt nur da der Probierstein benutzt zu werden, wo häufig Goldproben von verschiedenem Gehalte zu untersuchen sind, oder wo man sich (wie oft bei verarbeiteten Goldwaaren) mit einer Untersuchung auf dem Probiersteine begnügen will.

Will man den Gehalt genauer (bis auf einige Grän) erfahren, als durch den Probierstein möglich ist, so treibt man eine halbe Probiermark der Legierung mit einem reichlichen, für nöthig erachteten Bleizusatze, (d. h. höchstens dem 32fachen Gewichte oder 16 Probiermark) ab und wiegt das gewonnene

reine goldhaltige Silber. Der Verlust gibt genügend annähernd genau den Kupfergehalt und dadurch den Gesammtgehalt an Gold und Silber an. Dieses vorgängige Abtreiben fällt natürlich weg, wenn man bereits durch die Probe auf güldisches Silber ein reines, von fremden Metallen freies Metallkorn auf der Capelle gewonnen hat. Ist die Menge des aus einem armen Probiergute dargestellten güldischen Silbers so geringe, dass sie eine Vorprobe nicht füglich erlaubt, so muss man den Probierstein benutzen oder etwas abweichend verfahren, wie noch später angegeben werden soll.

Die auf der Capelle gewonnene Gold- und Silberlegierung inquartiert man nun, hat sie eine tief gelbe Farbe mit dem 3fachen ihres Gewichts, ist die Farbe sehr licht gelb mit dem doppelten, und ist sie rein weiss mit etwa gleichem Gewichte Silber, d. h. man bringt eine genügende Bleimenge auf die Capelle und setzt nach dem Antreiben derselben das güldische Silber und das Inquartationssilber gleichzeitig zu. Nach dem Abtreiben plattet man das Metallkorn aus und lässt es mit mässig starker Salpetersäure, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, digerieren und einmal aufkochen und wiegt dann nach dem Aussüssen und Ausglühen das gewonnene Gold.

Hat man nun durch eine Art dieser Voruntersuchungen oder anderweitig von dem Gehalte der Legierung vorläufige Kenntnis, so kann man die genaue Probe anstellen. Das Verfahren dabei ist etwas abweichend, je nachdem die Legierung auf ein Theil Gold 3 Theile Silber oder weniger des letzteren enthält, silber- oder silber- und kupferhaltiges Gold ist, oder je nachdem mehr und oft beträchtlich mehr Silber gegen das Gold vorhanden, die Legierung demnach goldhaltiges Silber ist.

a. Silber- oder silber- und kupferhaltiges Gold.

Bereits Pag. 15. wurde angeführt, dass das absolute Gewicht der für Goldproben eingeführten Probiermark gewöhnlich $\frac{1}{32}$ Loth Cölln. Gewicht beträgt und in entsprechende Unterabtheilungen nach Karat und Grän, seltener nach Decimaltheilung abgetheilt ist. In Frankreich wird $\frac{1}{2}$ Gramm zu den Goldproben genommen. Die absolute Grösse des Probiergewichts ist

zwar an sich gleichgültig, die obige Grösse hat sich aber als für die Praxis passend herausgestelllt. Der Goldgehalt wird gewöhnlich bis auf ¼ Grän (oder bis auf 1 Tausendtel bei Decimaltheilung; wie in Frankreich) angegeben. (Die benutzte Waage muss jedoch noch ⅛ Grän sehr scharf anzeigen.) Die Probe wird entweder doppelt angestellt oder man wiegt 2 Mal eine halbe Mark ein und controlliert dann durch das unter sich genau stimmende Gewicht des ausgebrachten Goldes die Richtigkeit der Probe, verwiegt aber das aus den beiden halben Mark erhaltene Gold zuletzt für die Gehaltsangabe gemeinschaftlich.

Von dem richtig genommenen und vorgerichteten (ausgeplatteten) Probiergute wird nun die erforderliche Menge sehr genau abgewogen und beobachtet man dabei die Vorsicht, nicht zu kleine Stückchen zu nehmen, um mechanischen Verlusten vorzubeugen. Hat man von einem zu der Probe bestimmten Stückchen etwas mit einer feinen Feile abgenommen, so muss solches abgebürstet werden, ehe man es auf die Waage zurückbringt. Die abgewogene Legierung wickelt man vorläufig in ein kleines Papierscarnitzel. Nun wird eine solche Menge völlig goldfreies Silber abgewogen, dass sie das 3fache Gewicht des aus der Legierung zu erwartenden Goldes beträgt. Hat man die Legierung z. B. nach der Vorprüfung 12karätig gefunden, so werden 36 Karat (1½ Probiermark) Silber eingewogen, wenn man mit der ganzen Mark, oder 2 Mal 18 Karat (¾ Probiermark), wenn man mit zwei halben Mark die Probe anstellt. Hat die Vorprüfung zugleich einen merklichen Silbergehalt ergeben, so muss dieser berücksichtigt werden und man wiegt um so viel weniger Silber ab. Dieses Inquartationssilber wird zu dem Golde in das Scarnitzel geschüttet. Kandelhardt *) schlägt vor, das Inquartationssilber das 2½fache des zu erwartenden Goldes betragen zu lassen, in dem obigen Beispiele daher nur 30 Karat oder 2 Mal 15 Karat Silber zu nehmen.

---

*) Siehe den bereits Pag. 88. angeführten Entwurf &c., dem die hier angeführten Erfahrungen Kandelhardt's entnommen sind.

Über die zum Abtreiben erforderliche Bleimenge hat d'Arcet folgende Tabelle aufgestellt:

Wenn der Goldgehalt der Legierung beträgt in 1,000 Theil	in der Mark Karat	so sind Bleimengen erforderlich	Verhältnis, welches in der Probe zwischen dem Bleie und dem Kupfer existiert.
1,000	24	1	0
0,900	21,6	10	100,000 zu 1
0,800	19,2	16	80,000 - 1
0,700	16,8	22	73,333 - 1
0,600	14,4	24	60,000 - 1
0,500	12,0	26	52,600 - 1
0,400	9,6	34	56,666 - 1
0,300	7,2	34	48,571 - 1
0,200	4,8	34	42,500 - 1
0,100	2,4	34	37,777 - 1

Kandelhardt gibt folgende Verhältnisse an:

Goldgehalt in der Mark	Goldgehalt in 1000 Theilen	Nöthiges Blei	
feines Gold	feines Gold	8faches Gewicht	der zu untersuchenden Legierung.
23½—22 Karat	980—920 Tausendtel	12 - -	
22 —21 -	920—875 -	16 - -	
21 —18 -	875—750 -	20 - -	
18 —14 -	750—600 -	24 - -	
14 — 8 -	600—350 -	28 - -	
8 — 0 -	350— 0 -	32 - -	

Nach dem Ergebnis der Vorprüfung wird nun die erforderliche Bleimenge gewählt und auf eine völlig heisse Capelle gesetzt. Sobald sie zu treiben beginnt, wird nun das Gold und Inquartationssilber enthaltende Scarnitzel nachgetragen und beim Abtreiben verfahren, wie Pag. 135. angegeben wurde, nur mit dem Unterschiede, dass man sowohl das Treiben, als besonders den Blick etwas heisser halten muss, um ein reines Metallkorn zu erhalten. Unnöthige Hitze ist jedoch auch hier zu vermeiden. Obgleich diese Körner nur äusserst selten spratzen, so sind die Capellen doch nach dem Blicke nicht sogleich aus dem Ofen zu nehmen, um nicht durch eine zu schnelle Abkühlung das Metallkorn weniger dehnbar zu erhalten. Letzteres wird mit der Kornzange ausgestochen, abgebürstet und nun nach einem vorgängigen nochmaligen Ausglühen mittels eines polierten Hammers

und Ambosses durch gelinde Schläge ausgeplattet. Dieses Ausstrecken erfordert einige Vorsicht, um jedes Rissigwerden vollständig zu verhüten. Nachdem das Korn durch einige Hammerschläge etwas abgeplattet ist, wird es auf die hohe Kante gerichtet und der Rand ebenfalls ringsum (durch senkrecht gegen die Linien x x Fig. 60. geführte leichte Schläge) etwas behämmert, so dass dieser glatt und eben bleibt und nicht zackig wird. Man bringt nun das Korn auf einen Scherben unter die Muffel zurück, um es schwach roth zu glühen und die durch das Hämmern entstandene Sprödigkeit wegzubringen. Man setzt das weitere Ausplatten erst fort, nachdem das Korn wieder erkaltet ist, weil es heiss leichter reisst; behämmert dann auch den Rand wieder und glüht von neuem aus. Das Korn erhält so nach und nach die Formen a b c d Fig. 60. Man setzt nun das Austreiben so lange fort, bis man ein Blättchen von $\frac{1}{6}$—$\frac{1}{8}$ Linie ($\frac{1}{3}$ Millimeter) Stärke gewonnen hat, welches sich nach nochmaligem Ausglühen leicht mit den Fingern biegen lässt. Um die Stärke richtig beurtheilen zu können, bis zu welcher man das Blech austreiben will, bedient man sich als Maass entweder eines starken Stahlblechs, in welches ein Einschnitt von der verlangten Stärke gemacht ist und in welchen man das Blech ungehindert einschieben kann, sobald es die gewünschte Dünne erlangt hat, oder man treibt das Korn zu einem runden Bleche von einem bestimmten Durchmesser (1, $1\frac{1}{2}$ Zoll und darüber) aus. Die erste Art zu messen ist genauer, da sich die Menge des Inquartationssilbers bei den verschiedenen Proben nicht gleich bleibt. Statt das Ausplatten mit Hammer und Amboss zu vollenden, ist es sehr zweckmässig, nachdem man anfänglich auf dem Ambosse etwas ausgeplattet hat, sich eines kleinen Walzwerks zu bedienen, wodurch das Blatt dann eine mehr oder weniger ovale Form annimmt und in seiner ganzen Stärke überall leichter gleichmässig wird. Man muss sich hüten, beim Ausglühen der Bleche zu starke Hitze zu geben, weil sie sonst leicht blasig und später dann schulfrig werden oder gar schmelzen. Ist die verlangte Stärke erreicht, so werden die Bleche nach einem nochmaligen Glühen mittels einer Spitzzange und der trocknen Finger spiralförmig zusammengebogen, doch nur so dicht, dass

einiger Spielraum zwischen den Windungen bleibt. Die Spitzzange muss völlig blank sein und darf keine scharfe Kanten haben. Um etwa anhaftende, von den Fingern herrührende, fettige Substanzen wegzuschaffen, werden die Röllchen nochmals schwach geglüht, dann in einen Kolben (Fig. 61.) gebracht und in ihm mit Salpetersäure behandelt. Kandelhardt, welcher bis 12 Röllchen gleichzeitig mit Salpetersäure behandelt, numeriert solche vor dem Aufbiegen mit Zahlenpunzen und Hammer.

Dieses Ausplatten der Körner zu Blechen ist unerlässlich, weil sonst die Salpetersäure nicht bis in die Mitte der Metallmasse eindringen und das Silber weglösen würde. Treibt man die Bleche zu dünn aus, so behalten die Röllchen keinen Zusammenhang und werden durch die Bewegung in der kochenden Salpetersäure zerrissen, was leicht mechanische Verluste veranlassen kann, oder doch stets der Sicherheit des Probenresultats nachtheilig ist. Wenn man nicht sehr mit der Zeit beschränkt ist, so behandelt man eine jede Probe, höchstens Probe und Gegenprobe, allein in einem Kolben, weil bei aller Vorsicht doch mitunter ein Röllchen zerrissen wird.

Es sind verschiedene Arten im Gebrauche, die Goldprobe mit Salpetersäure zu behandeln, stets wird das oder die Röllchen zu mehreren Malen mit reiner Salpetersäure (Pag. 65.) übergossen und digeriert. Man erhitzt dabei den Kolben über freiem Kohlenfeuer, indem man ihn in ein passendes Stativ bringt, welches zugleich die unmittelbare Berührung zwischen Kohlen und Kolben verhindert. Fig. 62. zeigt ein von Gay-Lussac beschriebenes Stativ aus dem Laboratorio des Stempelbureaus in Paris. Der Kolben M steht auf einer durchlöcherten Eisenplatte oder auf einem Roste, und die sauren Dämpfe, bevor sie in den Rauchfang kommen können, ziehen durch eine Glasröhre T von etwa zwei Centimeter Durchmesser und ein Meter Länge, welche an jedem Ende mit einer engeren Röhre t zusammenhängt. Das untere Ende geht ohne Reibung in den Hals des Kolbens. Weil nun der Raum zwischen beiden Röhren so enge ist, dass eine Schicht Flüssigkeit darin hängen bleibt und ihn verstopft, so sind die Dämpfe genöthigt, in die dickere Röhre überzugehen, wo sie sich verdichten und wieder in den Kolben

zurückfliessen. Da auf diese Weise durch Verdunstung nichts verloren geht, so reicht man mit einer geringern Menge Säure aus. Um den Dämpfen immer einen freien Abzug zu lassen, ist es nothwendig, das untere Ende der Röhre schief abzuschneiden, so wie man es in P sieht; der herabsinkende Tropfen sammelt sich dann an der Spitze und verstopft nie die Röhre. In der Höhe des Kolbenhalses befindet sich eine Öffnung H, von ungefähr 5 Centimeter Höhe, durch welche die Luft in den dahinter befindlichen Rauchfang ziehen kann. Die untere Fläche dieser Öffnung ist mit einer nach der Seite des Rauchfangs hin geneigten Glasscheibe bedeckt, auf welche die Salpetersäure herabtropft, wenn die Röhren, von den Kolben abgezogen, an ihrem Gestelle N hängen. Unter der Glasplatte befindet sich eine andere von Eisenblech, mit Einschnitten bei e, an welche man den Hals des Kolbens dann anlehnt, damit dieser nicht umfallen kann.

Nachdem nun durch die letzte Kochung mit Salpetersäure alles Silber aufgelöst ist, giesst man die Salpetersäure ab und wäscht Kolben und Röllchen mit heissem destillierten Wasser mehrere Male aus. Dieses Aussüssen muss mit neuem heissen Wasser so oft wiederholt werden, bis aus dem zurückgebliebenen porösen Golde der letzte Rest von salpetersaurem Silber weggenommen ist. Man giesst die Lösung vorsichtig aus und lässt das neue Spülwasser in den Kolben laufen, während man diesen dreht, damit der Hals desselben rings nachgespült wird. Es ist nur reines, namentlich von jeder Chlorverbindung freies Wasser anzuwenden, weil Chlorsilber, welches sich sonst in den Poren des Goldes erzeugen kann, sich durch Wasser nicht wegspülen lässt und so nothwendig eine zu hohe Gehaltsangabe veranlassen muss. Das letzte Aussüsswasser darf nach dem Abgiessen mit etwas Kochsalzlösung versetzt keine Trübung erzeugen. Zuletzt wird der Digerierkolben ganz mit Wasser angefüllt; man setzt dann einen umgekehrten kleinen Tiegel von porösem, festgebranntem Thone auf die Mündung desselben und kehrt Tiegel und Kolben in dieser Stellung um, wodurch das Goldröllchen sich langsam aus dem Kolben in den Tiegel hinabsenkt. Man hebt nun den Kolben vorsichtig so weit, dass

sich der Tiegel langsam mit Wasser füllt und schiebt ihn dann schnell über den Rand des Tiegels zur Seite; aus letzterem giesst man das Wasser vorsichtig und mit Vermeidung jedes Goldverlustes ab. Das Gold hat jetzt eine bräunliche Farbe und ist sehr leicht zerbrechlich; es wird im Thontiegel, den man auf das Blech vor der Muffel des Probierofens stellt, vollständig ausgetrocknet und dann im Tiegel selbst unter der Muffel so scharf ausgeglüht, dass es eine vollkommen goldgelbe Farbe und einigen Glanz erhält. Bei diesem Glühen vermindern die Röllchen ihr Volum und werden so fest, dass sie sich ohne Gefahr des Zerbrechens mit der Pincette behandeln und abwiegen lassen. Kandelhardt bringt die Goldröllchen aus dem Kolben in Thonscherben, welche auf der einen Hälfte des flachen Bodens einige Rinnen haben. In diese rüttelt man die Röllchen, ohne sie mit der Kluft berühren zu müssen, unter Wasser ein, so dass sie getrennt liegen und nicht in Berührung gerathen können. Wenn man mehrere Röllchen gleichzeitig behandeln will, so sind sie so am wenigsten einer Beschädigung und beim Glühen dem Aneinandersintern ausgesetzt. Beim Abwiegen werden die aus Probe und Gegenprobe erhaltenen Röllchen (oder hat man mit 2 halben Mark operiert, die einzelnen Röllchen dieser Probe) zunächst gegen einander auf die Waage gelegt. Sie werden sich bei gerathener Probe das Gleichgewicht halten. Sollten sie merklich differieren, so muss die Probe von neuem begonnen werden.

Abgesehen von einer fehlerhaften und unvorsichtigen Behandlung der Probe, sei es durch zu hohen Bleizusatz oder zu heisses Treiben, Anwendung von nicht völlig goldfreiem Blei und Inquartationssilber oder einer unreinen Salpetersäure, (vergleiche Pag. 65.!) Fehler beim Laminieren oder Aussüssen und Glühen und dergl. hängt das Resultat der Probe zum Theil von der Menge des Inquartationssilbers ab, dann aber noch ganz wesentlich von der Art der Behandlung mit Salpetersäure.

Es ist durch Erfahrung festgestellt, dass sich nur dann alles Silber vom Golde durch Salpetersäure weglösen lässt, wenn das Silber in einem so grossen Verhältnisse mit dem Golde legiert ist, dass letzteres bei der Behandlung der Legierung mit Salpetersäure vollständig in ein staubförmiges feines Pulver zer-

theilt wird. Stehen Gold und Silber in einem solchen Verhältnis zu einander, dass das Gold in einem zusammenhängenden Röllchen zurück bleibt, so kann man es durch keine Art der Behandlung mit Salpetersäure absolut frei von Silber erhalten. Hiernach würde es gerathener sein, so viel Silber dem Golde zuzusetzen, dass letzteres als feines Pulver zurück bleibt, wenn nicht das Kochen mit Salpetersäure, das vollständige Aussüssen und Ansammlen des feinen Goldes mit mehr Unbequemlichkeit und Schwierigkeit verbunden wäre, als durch den Vortheil, ein von den letzten Spuren Silber freies Gold zu erhalten, aufgehoben wird. Nur bei dem goldhaltigen Silber, bei dem ohnehin das Gold nicht in Form eines Röllchens zu erhalten steht, gewinnt man, wie später gezeigt werden soll, dasselbe als feines silberfreies Pulver. Bei der Probierung goldreicherer Legierungen ist es durchgängig eingeführt, mit dem Inquartationssilber nicht über das Dreifache des Goldgehalts zu steigen, damit man das Gold als zusammenhängendes Röllchen gewinnt, es sei denn, dass man in einem besonderen Falle eine Controllprobe bei Erzielung von Staubgold anstellen will. Wollte man bei der Behandlung des mit 3 Theilen Silber inquartierten Goldes sogleich eine starke Salpetersäure anwenden, so würde das Röllchen leicht zerrissen werden, ohne jedoch in Staub zu zerfallen, und man würde davon alle Nachtheile des pulverförmigen Goldes haben, ohne es völlig silberfrei zu erhalten. Man braucht daher stets bei der ersten Einwirkung eine verdünnte Salpetersäure. Diese verdünnte Säure vermag nun aber bei weitem nicht alles Silber wegzunehmen und wiederholt man daher die Abkochung der Röllchen, nachdem man die salpetersaure Silberlösung vorsichtig abgegossen hat, mit einer stärkeren Salpetersäure noch ein- oder zweimal, wodurch sich der Rückhalt des Silbers im Golde so weit vermindern lässt, dass er bei gehöriger Beachtung eine richtige Bestimmung des Goldes erlaubt. Die Irrungen, welche durch diesen Rückhalt entstehen können, werden um so geringer, je kleiner und unbedeutender er nach der Behandlung mit Salpetersäure bleibt.

In der Überzeugung, diesen Rückhalt nie ganz beseitigen zu können, hat man gesucht, ihn bei allen Goldproben auf eine

kleine aber constante Grösse zu bringen und verfährt man dazu auf folgende Art. Man richtet sich eine grössere Menge einer schwächern und einer stärkern Salpetersäure vor. Die erstere nimmt man gewöhnlich 22° Baumé (1,166—1,1864 specif. Gewicht), die zweite 32° B. (1,26—1,2962 specif. Gew.) Hierauf inquartiert man eine Probiermark reines Gold mit 3 Theilen goldfreien Silbers und digeriert das erhaltene Röllchen zunächst mit einem bestimmten gemessenen Volum (fast 1 Unze) der schwächern Salpetersäure, durch welches der Kolben bis etwa zur Hälfte angefüllt wird, so lange, bis die Entwicklung salpetriger Säure längst vollständig aufgehört hat, wozu etwa ¼ Stunde erforderlich ist. Dann giesst man die salpetersaure Lösung vorsichtig ab und digeriert von neuem mit der stärkeren Salpetersäure eine bestimmte am besten nicht zu kurze Zeit. Die Menge dieser Salpetersäure muss ebenfalls gemessen werden und ist gewöhnlich etwas kleiner, als die zur ersten Kochung gebrauchte. (In Bezug auf die zu dieser Operation verwandte Zeit habe ich verschiedene Probierer an Deutschen Münzen und Handelsplätzen von 1—8 Minuten abweichen sehen.) Nach dem Aussüssen und Glühen findet sich, dass das Gold um eine kleine Menge an Gewicht zugenommen hat. Dieser Versuch muss der Sicherheit wegen auf genau gleiche Art wiederholt werden; ausserdem muss man auf gleiche Weise einige Legierungen von genau bekanntem Gehalte untersuchen, oder man wiegt reines Gold und Kupfer in einigen abweichenden Verhältnissen zu einer Probiermark zusammen, quartiert und scheidet das Gold auf gleiche Weise ab. Man wird auch hier ein geringes Mehrgewicht des Goldes finden. Nachdem man auf diese Art die Grösse des Rückhalts an Silber sowohl bei feinem Golde als auch bei einigen (etwa 2—3) verschiedenen Legierungen (man wird den gesetzmässigen Gehalt der Goldmünzen, den gewöhnlichen Gehalt des Waschgoldes &c. wählen) gefunden hat, sieht man den Rückhalt für die zwischenliegenden Gehalte als gleich oder proportional an.

Soll nun eine Goldlegierung untersucht werden, so wird sie bei der Prüfung mit gleichen Mengen der vorgerichteten (abgestimmten) Säuren und zwar eine genau gleiche Zeit und auch sonst auf gleiche Art (auf ganz gleichartigen Capellen &c.)

behandelt. Man wendet auch wohl von demselben Silber bei den Proben an, welches man für die Inquartation des reinen Goldes benutzte. Ausserdem hat man zu beachten, dass die Blättchen beim Laminieren sowohl bei der Untersuchung des reinen Goldes, als später bei den Proben eine genau gleiche Stärke erhalten, da diese auf die Grösse des Rückhalts einen merklichen Einfluss ausüben kann. Von dem bei der Probierung der Legierung gefundenem Goldgewichte wird nun der früher aufgefundene und bestimmte Rückhalt an Silber für die Gehaltsangabe abgezogen.

Die Grösse des Rückhalts hängt einem grossen Theile nach von der Zeit der Kochung mit der stärkeren Salpetersäure ab. Setzt man diese nur 1—2 Minuten fort, so kann er etwa 1 Grän, selbst etwas mehr betragen und ist man um so leichter einer Irrung ausgesetzt, je grösser er ist. Setzt man das Kochen 8—10 Minuten fort, so kann man ihn bis auf $1/4$—$1/8$ Grän herabbringen. Unter $1/8$ Grän habe ich ihn nach diesem Verfahren nicht erhalten können.

Vauquelin schreibt für die erste, 15—20 Minuten fortzusetzende Kochung eine Salpetersäure von 22° und für die zweite Kochung eine Dauer von 7—8 Minuten mit einer Säure von 32° B. vor, nimmt aber auf den Rückhalt an Silber keine Rücksicht.

Chaudet digeriert anfänglich mit einer Salpetersäure von 22° B., die er nur kurze Zeit einwirken lässt. Dann ersetzt er diese Säure durch eine stärkere von 32° B., welche er 10 Minuten lang sieden lässt. Darauf giesst er diese ab und wiederholt das Kochen zum 3ten Male wieder mit einer Säure von 32°, welche er 8—10 Minuten im Kochen erhält. Nun nimmt er auf den Rückhalt an Silber weiter keine Rücksicht und sieht das gewonnene Gold als rein an.

Dass ein Goldverlust beim Abtreiben stattfindet, wenn dieses zu heiss gehalten wird, oder wenn man die Legierung ohne Inquartationssilber abtreibt (Chaudet gibt ihn für diesen letzten Fall zu 1, 2 bis 3 Tausendtheilen an), ist eine bereits länger bekannte Erfahrung. Dass dieser jedoch auch in einer zu berücksichtigenden Menge stattfindet bei einem richtigen Abtrei-

ben und bei Zusatz des Inquartationssilbers, besonders wenn die Legierung viel Kupfer enthält, ist erst in neuester Zeit von Kandelhardt erörtert, der zugleich dafür hält, dass der Capellenraub reichlich durch den Rückhalt an Silber im Golde gedeckt wird. Auch Levol hat einen Goldverlust durch die Capelle bei dem gewöhnlichen Verfahren beobachtet, und ich habe durch Versuche gefunden, dass dieser Goldverlust $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{80}$ derjenigen Silbermenge beträgt, welche gleichzeitig in die Capelle geführt wird. Kandelhardt gründet auf seine obige Annahme sein Probierverfahren und gibt unter der Voraussetzung, dass man nur mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Silber inquartiert hat (ein Verhältnis, welches auch von Chaudet nicht verworfen wird), in Bezug auf das Kochen in Salpetersäure folgende Vorschrift, welche den Rückhalt an Silber auf ein Minimum herabzubringen bezweckt. Man nimmt 2 halbe Probiermark zu einer Probe und übergiesst die beiden Röllchen mit $1\frac{1}{4}$ Loth reiner Salpetersäure von 1,20 specif. Gew. in einem Glaskolben von solcher Grösse, dass der Bauch damit reichlich zur Hälfte angefüllt wird und stellt den Kolben über ein Kohlenfeuer. Will man mehrere Röllchen in einem Kolben kochen, so muss man die Fertigkeit besitzen, die leichtzerbrechlichen Goldröllchen nach beendigtem Kochen unverletzt aus dem Kolben zu bringen. Man nimmt alsdann zu 4 Röllchen 2 Loth Salpetersäure u. s. w. Dieser erste Aufguss kocht mit den Röllchen so lange, bis alle rothen Dämpfe aus dem Halse des Kolbens verschwunden sind. Gleich nachdem man die Röllchen auf das Feuer gebracht hat, giesst man eine gleiche Quantität Säure von 1,30 specif. Gew. in ein anderes Kölbchen mit engem, zum Ausgiessen gut geformten Halse und stellt dasselbe ebenfalls zum allmähligen Erwärmen über Kohlenfeuer, so dass diese stärkere Säure nach beendigter ersten Kochung ebenfalls siedend heiss geworden ist. Man nimmt nun den von rothen Dämpfen befreiten Kolben mit den Goldröllchen mittelst Papier-, Zeug- oder Lederlappen vom Feuer, giesst die kochende salpetersaure Silberlösung rasch und geschickt ab, ergreift den zweiten Kolben mit siedender stärkerer Säure auf dieselbe Weise mit der rechten Hand, indem man den ersten der linken übergibt und giesst rasch, aber geschickt,

die starke Salpetersäure auf die Goldröllchen, die man nun sogleich wieder auf das Feuer stellt. Das Kochen wird alsobald seinen Fortgang nehmen und 10 Minuten lang fortgesetzt. Ist nun der zu erwartende Goldgehalt über 20 Karat (oder 850 Tausendtheile), so muss noch auf dieselbe Weise eine dritte Kochung und zwar ebenfalls mit einer starken Säure von 1,30 specif. Gewicht vorgenommen werden, die man dann ebenfalls wenigstens 10 Minuten lang fortsetzen lässt. Bei unregelmässigem Kochen erleichtert ein von Chaudet angegebenes Mittel, ein kleines hineingeworfenes Stückchen Kohle, die Dampfentwicklung und verhindert heftiges Aufwerfen der Flüssigkeit. In Schweden hat man dieser oft eintretenden Erscheinung dadurch vorzubeugen gesucht, dass man die einzelnen Röllchen an Platindrähten in der Salpetersäure aufhieng. Diese Vorsichtsmassregel erscheint aber überflüssig.

Kandelhardt hält nun das gewonnene Gold zwar keineswegs für absolut frei von einem geringen Silberrückhalte, glaubt aber, dass das Gewicht desselben den Gehalt bei obigem Verfahren richtig angibt, weil dieser Rückhalt durch einen geringen, oft kaum wägbaren Capellenraub, welchen das Gold bei dem Abtreiben zur Inquartation erlitten hat, ziemlich compensiert wird, wenigstens so weit, dass die Differenz auf die Gehaltsangabe keinen Einfluss mehr äussert. Kandelhardt zieht eine Inquartation mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Silber einer solchen mit 3 Theilen deshalb vor, weil ihm sein obiges Verfahren (und zwar bei Anwendung von Capellen, welche aus 2 Theilen rein ausgelaugter Asche von harten Hölzern und 1 Theil nicht zu fein pulverisierter Beinasche bestehen, die in der Spur ausgeklärt, d. h. mit feiner Beinasche gefuttert sind, so wie bei einem Abtreiben in einer eisernen Muffel, in welcher er die Capellen nach dem Antreiben auf die Stelle vorzieht, wo Silber zu blicken pflegt und wenn $\frac{2}{3}$ des Bleies abgetrieben sind wieder hinten in die Muffel schiebt) bei 3 Theilen Silber noch einen etwas zu reichen Gehalt liefert und er bei $2\frac{1}{2}$ Theilen ein richtigeres Resultat erhalten hat.

Aus dem Pag. 165. über den Capellenraub beim Golde Angeführten geht zugleich hervor, dass, wenn in einer aus Gold,

Silber und Kupfer bestehenden Legierung der Gold- und auch der Silbergehalt bestimmt werden soll, man zwei Proben anstellen muss, indem man die eine ohne Silberzusatz abtreibt und dadurch den Gesammtgehalt an Gold und Silber erfährt (man kann hierzu auch die Vorprobe Pag. 155. benutzen) und indem man die zweite mit dem Inquartationssilber abtreibt und mit Salpetersäure behandelt. Wollte man das Korn, welches man durch die erste Probe gewonnen hat, zum zweiten Male mit Silber inquartiert abtreiben und zur Goldbestimmung benutzen, so würde man den Goldgehalt zu niedrig finden müssen.

Übrigens ist es (wie auch sowohl Chaudet als Kandelhardt empfehlen) unerlässlich, sich wenigstens von Zeit zu Zeit von der Richtigkeit des Probierverfahrens durch mit genau bekannten Legierungen oder reinem Golde angestellte Controllproben zu versichern, indem man Legierung und Gold am besten gleichzeitig die zu prüfenden Substanzen begleiten und das Probierverfahren durchmachen lässt

b. Goldhaltiges Silber.

Wenn mehr als 3 Theile Silber auf 1 Theil Gold in einer Legierung enthalten ist, so behält bei der Kochung mit Salpetersäure das ausgeschiedene Gold nicht mehr die Form der Röllchen, sondern zerfällt je nach dem Silberverhältnis theilweise oder vollständig zu Pulver. Es bildet sich schon pulverförmiges Gold, wenn Gold und Silber in dem Verhältnisse wie 1 : 4 vorhanden sind. Um jedoch eine vollständige Auflösung des Silbers und zwar bei einer einmaligen Behandlung mit schwächerer Salpetersäure und einmaliger Kochung in stärkerer Säure zu erreichen, muss dieses Verhältnis, nach den Erfahrungen von Kandelhardt, wenigstens wie 1:8 sein. Ist weniger Silber vorhanden, so muss man den Goldstaub noch zweimal in stärkerer Salpetersäure kochen lassen, um einer vollständigen Auflösung des Silbers gewiss zu sein. Enthält eine solche Legierung zugleich Kupfer, so muss sie ebenfalls vor der Behandlung mit Salpetersäure auf der Capelle abgetrieben werden. In Bezug auf den hierzu nöthigen Bleizusatz muss man sich nach der Beschaffenheit der Legierung richten; je reicher solche an

Gold im Verhältnisse zu dem vorhandenen Silber ist, um so mehr muss man die Bleiquantitäten den Pag. 158. für das Abtreiben des Goldes angegebenen Verhältnissen entsprechend wählen, je mehr die Silbermenge gegen den oft sehr geringen Goldgehalt vorwaltet, um so mehr nähert man den Bleizusatz den für das Abtreiben des Silbers Pag. 133. angegebenen Verhältnissen und darf man dann beim Abtreiben auch keinen so hohen Feuergrad anwenden, als beim Abtreiben sehr goldhaltiger Legierungen. Wenn die goldhaltigen Silber zur Entfernung des Kupfers auf der Capelle abgetrieben werden, so findet stets ein geringer Silberverlust durch den Capellenzug statt, ganz in ähnlicher Art, wie bei der Capellenprobe auf Silber angeführt wurde. Der nach Abzug des Goldgehalts gefundene Silbergehalt muss also um die Grösse dieses Capellenzugs zu geringe gefunden werden; kömmt es daher auf eine sehr genaue Silberbestimmung zugleich mit an, so muss man sich aus einzelnen reinen Metallen genau der Legierung entsprechende Mengen einwiegen und unter gleichen Umständen auf der Capelle behandeln, um die Grösse dieses Capellenzuges controllieren zu können, oder man unterwirft die Legierung noch einer Silberbestimmung nach der Methode von Gay-Lussac.

Ist die Menge des von der Untersuchung eines sehr armen Probierguts erhaltenen güldischen Silbers so geringe, dass man keine Vorprüfung mit ihr vornehmen kann (Pag. 151.) und erwartet man einen höheren Goldgehalt als $1/8$ der Masse, so muss man das güldische Silber mit einer solchen Menge goldfreien Silbers und mit nicht mehr Blei als gerade erforderlich ist auf der Capelle zusammenschmelzen und abtreiben, dass man völlig sicher ist, 8 Theile Silber gegen ein 1 Theil Gold zu haben, und behandelt man es dann ganz wie ein goldhaltiges Silber.

Ein Ausblechen des goldhaltigen Silbers ist um so weniger nöthig, je grösser das Verhältnis des Silbers wird, und unterbleibt ganz, wenn der Goldgehalt nur geringe ist. In diesem letzteren Falle ist es gut, die Salpetersäure vor dem Einbringen des sehr sorgsam abgebürsteten Metallkorns zu erwärmen. Geht der Goldgehalt im Silber nicht über einige Karat, so genügt

eine einmalige Behandlung mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht und ein nachfolgendes Kochen mit stärkerer Säure von 1,3 specif. Gewicht; ist der Goldgehalt höher, so muss man zweimal mit der stärkerern Säure kochen oder doch das Kochen mit dieser stärkerern Säure etwas länger (bis wenigstens 10 Minuten) fortsetzen. (Kandelhardt wendet die von früheren Goldproben erhaltenen Auflösungen des salpetersauren Silbers an, welche noch immer viel freie Salpetersäure enthalten, weil er gefunden hat, dass sich dann der Goldstaub mehr klumpt, nicht so fein zerrissen wird wie in reiner Salpetersäure, und sich dann besser sammeln und abspülen lässt.) Die gewonnene salpetersaure Lösung muss vollkommen klar sein und darf nicht etwa fein vertheiltes Gold suspendiert enthalten.

Das Auswässern, Ansammlen und Glühen des feinen Goldstaubes geschieht ganz wie bei dem früher angegebenen Verfahren für goldreichere Legierungen, erfordert aber eine höhere Aufmerksamkeit und grössere Übung, um bei dem fein vertheilten Golde jeden mechanischen Verlust mit Sicherheit zu vermeiden. Vor dem Abgiessen der salpetersauren Lösung und der Ausspülwasser muss sich der Goldstaub vollständig abgesetzt haben. Nach dem Umstürzen des Kolbens in den Tiegel kann man das vollständige Herabsinken des Goldstaubes durch gelindes Beklopfen des Kolbens unterstützen, muss aber dann noch zum vollständigen Ansammeln und Absetzen des Goldes Geduld haben und genügend lange den Kolben über dem Tiegel ruhig stehen lassen. Durch geschicktes Neigen bringt man beim Abgiessen des Wassers aus dem Tiegel den feinen Goldstaub auf ein Häufchen. Er backt nachher beim Glühen etwas zusammen und lässt sich durch gelindes Klopfen dann vollständig aus dem Tiegel auf das kleine Schälchen der Waage bringen. Sein Gewicht gibt den Goldgehalt genau und richtig an. Es ist jedoch auch hier gut, durch synthetisch zusammengewogene reine Metalle, die man dann den Proben gleich behandelt, das Probierverfahren von Zeit zu Zeit zu controllieren.

Schon vor sehr langer Zeit hat man die Schwefelsäure zur Scheidung des Silbers vom Golde benutzt und im Grossen wird diese Methode fast

ausschliesslich angewandt. Zu einer dokimastischen Probe scheint sie jedoch nicht geeignet und ist für diese die Salpetersäure ausschliesslich im allgemeinen Gebrauche. Man erhält bei der Benutzung von Schwefelsäure nach Chaudet fast immer etwas weniger Gold, als wenn man Salpetersäure anwendet; auch gibt man an, dass das Gold keinen Rückhalt an Silber behalte. Für die Scheidung mit Schwefelsäure muss die Legierung ebenfalls ein grösseres Verhältnis des Silbers zum Golde enthalten oder vorher mit Silber inquartiert werden; einige Probierer wollen 3 Theile Silber auf 1 Theil Gold, Chaudet 2 Theile Silber auf 1 Theil Gold. Das Kochen muss zweimal 10 Minuten lang vorgenommen werden, auch muss man nach jedem Kochen das Goldröllchen mit concentrierter Schwefelsäure nachspülen, besonders nach dem letzten, ehe man Wasser nachgiesst, weil das schwefelsaure Silberoxyd in Schwefelsäure leicht löslich ist, dagegen schwer löslich im Wasser. Diese Methode wird besonders durch den hohen Kochpunkt der Schwefelsäure (326° C) und das dabei stattfindende Stossen unpraktisch; sie muss ausserdem falsche Resultate geben, wenn beim Abtreiben auch nur eine äusserst geringe Menge Blei (dasselbe würde bei Wismuth fast derselbe Fall sein) im Metallkorn zurückgeblieben ist; auch würde eine geringe etwa vorhandene Menge Platin beim Golde zurückbleiben, welches bei der Behandlung mit Salpetersäure nicht der Fall ist.

Eine vorzugsweise Gold enthaltende Legierung auf die Art untersuchen zu wollen, dass man sie in Königswasser auflöst und das Gold aus der Lösung durch Eisenvitriol abfällt, kann, ausser manchen andern Unbequemlichkeiten, schon des erforderlichen Zeitaufwandes wegen nicht als dokimastische Probe benutzt werden.

Über die Platin enthaltenden Goldverbindungen siehe die Proben auf Platin.

III. Proben auf Platin.

Die Proben auf Platin zerfallen in zwei Klassen, einmal in Untersuchungen der Platinerze auf den technisch darstellbaren Platingehalt, dann in Untersuchungen von Legierungen des Platins mit Gold, Silber und Kupfer.

1. Untersuchung der Platinerze auf den technisch darstellbaren Platingehalt.

Eine genaue Untersuchung der Platinerze wird durch die mit dem Platin zugleich vorkommenden Metalle so verwickelt,

dass man sie nur mit Hülfe der analytischen Chemie ausführen kann. Dokimastische Proben auf den darstellbaren Platingehalt möchte der Deutsche Probierer nicht leicht in die Lage kommen anstellen zu müssen; es mögen daher hier nur ganz kurz die Methoden angeführt werden, nach denen die technische Untersuchung eines Platinerzes vorzunehmen sein möchte.

A. Die einfachste Art der Untersuchung besteht darin, das Platinerz sofort, — oder nachdem man zuvor eine Reinigung mit ihm vorgenommen und zwar es je nach Erfordernis entweder geglühet hat, um vorhandene flüchtige Körper zu entfernen, oder indem man durch Digestion mit reiner Salzsäure Eisenoxyd weggelöst, oder durch den Magnet oder sonst mechanische Aufbereitung unhaltige Substanzen entfernt hat; — in einer Glasretorte mit concentrierter Salzsäure, der man etwas Salpetersäure zugegeben hat, zu übergiessen, die Retorte in ein Wasserbad zu stellen und von Zeit zu Zeit Salpetersäure zuzugiessen, sobald man ein Stossen bemerkt. Ist das Platinerz noch nicht zersetzt, so setzt man nochmals Salzsäure und Salpetersäure zu bis dieses der Fall ist. Die zur Probe angewandten Säuren müssen rein sein. Nicht aufgelöst werden Osmium-Iridium, etwa gebildetes Iridiumoxyd, ferner Körner von Titaneisen, Chromeisen, Quarz, Hyacinthen &c. Man hat eine Vorlage angelegt, welche kalt gehalten werden muss; ist die in dieselbe übergegangene Säure von aufgespritztem Platinchlorid gefärbt, so wird sie in die Retorte zurückgegossen und nochmals vorsichtig abdestilliert, bis der grösste Theil derselben und nun zwar ungefärbt übergegangen ist. Die Lösung in der Retorte wird nun abgegossen und der Rückstand gut ausgewässert. Da zur Zersetzung des Platinerzes oft sehr lange Zeit (selbst 3—4 Tage) erforderlich ist, so muss man sich zur Sicherheit durch neues Königswasser, welches bei der neuen Digestion des ausgewaschenen Rückstandes nicht gefärbt werden darf, von der vollständigen Zerstetzung des Erzes überzeugen und wäre diese noch nicht erfolgt, die Behandlung mit Salzsäure und Salpetersäure wiederholen. Die gesammte mit den Aussüsswassern vereinte Lösung wird noch etwas mit Wasser verdünnt und darauf so lange mit Kalkbrei versetzt, bis sie alkalisch reagiert, wodurch Eisen, Rhodium und Iridium &c. gefällt werden, nur Platin nicht, vorausgesetzt, dass die Fällung nicht im Sonnenlichte geschieht; man muss sie daher Abends oder doch im Schatten vornehmen. Man filtriert und süsst gut aus. Die filtrierte Flüssigkeit macht man mit Salzsäure sauer, engt sie sehr stark ein und versetzt sie so lange mit Salmiaklösung, als noch eine Fällung von Platinsalmiak stattfindet. Um die vollständige Fällung des letzteren zu bewirken, setzt man Alkohol hinzu. Aller Platinsalmiak wird nun gesammelt, mit Alkohol ausgesüsst, getrocknet, in einem Tiegel zuerst sehr langsam und mässig erhitzt und sodann scharf geglüht. Das in schwammigem Zustande erhaltene metallische Platin wird verwogen.

B. Man kann zur dokimastischen Untersuchung eines rohen oder vorereiteten Erzes auf Platin auch das in der Petersburger Münze befolgte erfahren anwenden. Das fein zertheilte Erz wird mit 10—15 Theilen ach und nach zugesetzten Königswassers aus 3 Theilen Salzsäure von .18 specif. Gewicht und 1 Theil Salpetersäure von 1,34 specif. Gewicht in orzellanschalen 8—10 Stunden oder länger digeriert bis vollständige Zeretzung eingetreten ist, wovon man sich wie oben durch eine neue Behandıng des gut ausgewaschenen Rückstandes mit Königswasser überzeugt. ie gewonnenen sämmtlichen Lösungen mit den Aussüsswassern werden m wenigstens so viel, als die Aussüsswasser betrugen, eingeengt und nun it Salmiaklösung versetzt. Ist die Lösung zu stark eingedampft, so wird it dem Platinsalmiak zugleich Iridium abgefällt, weshalb man zu starke oncentration zu vermeiden hat. Der sich abscheidende Platinsalmiak vird zunächst mit etwas Wasser ausgesüsst, getrocknet und dann wie oben geglüht und verwogen. Bei dieser Abscheidung des Platinsalmiaks hat der in der Lösung vorhandene grosse Überschuss von Salzsäure die gleichzeitige Abfällung fremder Metalle, namentlich die des Iridium verhindert. Die mit den Waschwassern zurückgebliebene Lösung vom Platinsalmiak wird bis auf etwa $\frac{1}{12}$ eingeengt; beim Erkalten setzt sich Ammonium-Iridiumchlorid ab. (Dieses ist noch unrein und kann zur Gewinnung von Iridium benutzt werden.) Die übrige Flüssigkeit wird nun abgegossen und mit den Abspülwassern vom Iridiumsalmiak vollständig zur Trockne gedampft. Der hierdurch noch gewonnene unreine Platinsalmiak wird wie oben durch Glühen zersetzt. Das dabei gewonnene Platin ist aber noch sehr unrein, es muss daher von neuem in Königswasser wie oben aufgelöst und nochmals mit Salmiak abgefällt werden. Das nach dieser zweiten Behandlung noch gewonnene metallische Platin wird verwogen und sein Gewicht dem Gewichte des zuerst erhaltenen grössern Theils des Platins noch hinzu gerechnet.

Die das rohe Platinerz begleitenden seltenern Metalle, Gold, Palladium, Iridium, Osmium und Rhodium, sind so kostbar, dass man auch bei der technischen Gewinnung des Platins aus den Erzen auf ihre Darstellung und Zugutemachung mehr oder weniger mit Rücksicht nimmt. Es soll jedoch hier nur noch kürzlich über eine Bestimmung des Goldes, welches das gediegene Platin nicht selten begleitet und in kleinen metallischen Körnern mit ihm vorkömmt, die Rede sein. In Bezug auf die übrigen Metalle muss hier mit auf grössere Werke der analytischen und technischen Chemie verwiesen bleiben.

Um die das Platin begleitende Menge des Goldes zu bestimmen, behandelt man

1. entweder eine abgewogene Quantität (4—10 Probiercentner) des Erzes in der Wärme mit einer kleineren Menge verdünnten Königswassers, welches neben einem kleinen Antheile Platin das Gold und viel Eisen auflösen wird. Die gewonnene Lösung wird mit Salmiaklösung versetzt, wodurch sich das Platin niederschlägt. Der Platinsalmiak wird abfiltriert und mit etwas Wasser oder besser Alkohol ausgesüsst. Die zurückgeblie-

bene Lösung wird mit den Aussüsswassern vorsichtig zur Trockne gedampft und die trockne Masse im Tiegel bei mässig steigender Wärme erhitzt. Man schmilzt sie dann mit gleichem bis doppeltem Gewichte Salpeter und Boraxglas bei sehr starkem Feuer zusammen, wodurch man das Gold zu einem Korne geschmolzen gewinnt, oder schmilzt sie mit Blei zusammen und treibt dann auf der Capelle ab, (wobei man noch Inquartationssilber zusetzen und dann eine weitere Probe auf Gold vornehmen kann, um sicher zu sein dass man das Gold rein erhält.) Oder

2. man zersetzt das Erz vollständig durch starkes Königswasser und dampft dann vorsichtig und bei mässiger Wärme zur Trockne ein, nachdem man vorher Salmiaklösung zugesetzt hat. Der trockne Rückstand wird darauf so lange mit Alkohol von 0,84 specif. Gewicht ausgezogen bis dieser nicht mehr gefärbt wird. Der Alkohol hat das Goldchlorid aufgelöst; diese Lösung wird mit Eisenvitriol versetzt, nachdem sie vorher mit Wasser verdünnt ist, wodurch sich das Gold als feines Pulver absetzt, welches nun mit reiner Salzsäure digeriert, dann gesammelt, ausgesüsst, geglüht und gewogen wird, oder man schmilzt es sogleich mit etwas Blei zusammen, inquartiert mit Silber und nimmt nach dem Abtreiben die Scheidung mit Salpetersäure vor.

Da bei diesen Methoden der Goldbestimmung alles Platin in den Rückständen verbleibt, so kann man nach dem Ausziehen des Goldes diese weiter auf Platin untersuchen.

2. Probierung Gold, Silber und Kupfer enthaltender Legierungen, in denen Platin einen Bestandtheil ausmacht. *)

Da bis jetzt in den Künsten und Gewerben von Legierungen dieser Art fast gar kein nützlicher Gebrauch gemacht wird, so ist Platin wohl meist durch absichtlichen Betrug in diese Legierungen gebracht und man hat daher besonders bei Untersuchungen von zu Münzen oder anderen Geräthschaften verarbeitetem Silber und Golde einen Platingehalt beobachtet.

Es kommt nun zunächst auf die Erkennung an, ob Platin bei den Proben auf Silber und Gold vorhanden ist. Die dokimastische Untersuchung selbst bietet mehrere Schwierigkeiten, die zwar zum Theil, jedoch noch nicht vollständig überwunden sind.

---

*) Man vergleiche ausser der in der Einleitung Pag. 5. und 6. genannten Literatur noch Haindl, Scheider bei der Münze in München, in Erdmann's Journal, Jahrg. 1837, 1ster Band, Pag. 167.

A. Platin mit Silber oder mit Silber und Kupfer.

Beim Abtreiben des Silbers geht das Treiben noch gehörig, wenn nicht mehr als 5 Procent Platin gegen das Silber vorhanden sind. Die Regenbogenfarben zeigen sich, ohne jedoch so lebhaft zu sein, wie bei einer gewöhnlichen Silberprobe. Ist jedoch $\frac{1}{10}$ Platin gegen das Silber vorhanden, so erfolgt kein Blick mehr; überhaupt ist das Blicken nie ganz vollständig, wenn auch nur die kleinste Menge Platin vorhanden ist. Wenn auch die Menge des beigemischten Platins sehr geringe ist, so erhält das Metallkorn die Eigenschaft auf der Oberfläche zu krystallisieren, die Ränder an ihm sind abgerundeter und die Farbe ist mehr mattweiss und zieht etwas ins Gelbe. Je grösser der Platingehalt wird, um so auffallender zeigen sich diese Erscheinungen. Bei dem sonst für Silberproben gewöhnlichen Feuergrade treibt die Probe nicht gehörig mehr, wenn 1 Theil Platin auf 3 Theile Silber vorhanden ist, das Treiben hört auf ehe noch alles Blei verschwunden ist, das Korn wird flach, die Oberfläche höckerig und erhält Auswüchse. Behandelt man ein platinhaltiges Silberkorn mit Salpetersäure, so wird, bedingt durch das Vorhandensein des Silbers, auch Platin aufgelöst. Diese Lösung zeigt in den gewöhnlichen Fällen eine mehr oder weniger starke rothgelbe Färbung. Tritt diese Färbung ein, so kann man ziemlich sicher auf das Vorhandensein von Platin schliessen; doch beobachtete schon Vauquelin bei einem äusserst geringen Platingehalte und Chaudet in einem einzelnen Falle, in dem der Platingehalt bedeutend war, dass die Lösung auch bei aufgelöstem Platin ungefärbt blieb, und Kandelhardt hat genauer beobachtet, dass die Auflösung der reinen Platinsilberverbindung in Salpetersäure wasserhell ist, sie aber eine gelbliche Färbung erhält durch das Palladium, welches das Platin häufig begleitet oder auch eine braune Farbe annimmt, wenn zugleich Gold gegen eine grosse Silbermenge zugegen ist und einiges Gold, wie auch nicht aufgelöstes Platin so sehr fein zerrissen werden, dass sie in der Flüssigkeit suspendiert bleiben.

Die dokimastische Untersuchung eines platinhaltigen Silbers kann wegen dieses Verhaltens des Platins nicht mit Salpetersäure ausgeführt werden und man bedient sich dazu der concentrierten Schwefelsäure, welche im Kochen das Silber vollständig auflöst und das Platin rein zurücklässt, vorausgesetzt, dass alles Blei ganz vollständig auf der Capelle abgeschieden und das Silber in solchem Verhältnisse vorhanden ist, dass es das Doppelte des Platins beträgt. Bei diesem Verhältnis steht dann auch das Platin in Blattform wie bei den Goldproben zu erhalten. Ist weniger Silber vorhanden, so vermag die Schwefelsäure nicht solches rein vom Platin wegzulösen; ist das Silber in einem grösseren Verhältnis vorhanden, so ist die Auflösung desselben zwar vollständig, aber das Platin bleibt in Pulverform zurück, welches schwieriger und unsicherer als pulverförmiges Gold zu sammeln und zu wiegen ist, da es nicht wie dieses beim Glühen etwas zusammenbackt. Um nun das Platin in Blattform zu erhalten, ist es nöthig, den Gehalt annähernd durch eine Vorprüfung zu ermitteln, damit man für die Prüfung selbst das Verhältnis von 2 : 1 zwischen Silber und Platin herstellen kann.

Zu dieser Vorprüfung wird das platinhaltige Silber mit 2 Theilen reinen Silbers versetzt und auf der Capelle mit dem erforderlichen Blei im hinteren, heissesten Theile eines scharf ziehenden Muffelofens abgetrieben, das Metallkorn ausgeblecht und zweimal mit reiner Schwefelsäure von 1,85 specif. Gewicht in einem Glaskolben gekocht, dann das rückbleibende Platin erst mit Schwefelsäure, dann (nach Art der Goldprobe) mit Wasser vollständig ausgesüsst, im Tiegel getrocknet und geglüht, sodann verwogen. War Kupfer in der Legierung vorhanden, so wird dieses gleichzeitig beim Abtreiben fortgeschafft und steht dessen Menge durch die erhaltene Gewichtsdifferenz dokimastisch annähernd zu bestimmen.

In Bezug auf die zum Abtreiben eines Platin und Kupfer enthaltenden Silbers erforderliche Bleimenge ist zu bemerken, dass wenn gegen das Silber 1 bis 8 Procent Platin vorhanden sind, diese dieselben bleiben, wie bei gleichen Kupfermengen für die gewöhnlichen Silberproben (Pag. 133.) Enthält die Legierung in 1000 Theilen weniger als 200 Theile Platin und 200 Theile Kupfer, so genügt das 8—10fache ihres Gewichts Blei; sind 500 Theile und mehr Kupfer und weniger als 200 Theile Platin vorhanden, so müssen 14—16 Bleischweren (d. h. 14—16000 Theile) genommen werden. Steigt aber der Platingehalt über 200 Theile, so müssen ohne Rücksicht auf den Kupfergehalt 30 Bleischweren genommen werden und muss ausserdem dann noch das erhaltene Korn nochmals zum zweiten Male mit dem 2—4fachen seines Gewichts Blei sehr heiss abgetrieben werden. Die angegebenen Bleiverhältnisse sind auf die höchste Hitze eines Muffelofens berechnet, in dessen Hintergrunde bei diesen Proben die Capellen stehen müssen. Bei allen platinhaltigen Verbindungen wird durch die grossen Bleimengen und besonders durch die höhere Hitze die Bestimmung des Silbergehalts bis auf die letzten Tausendtheile unsicher. Man stellt wegen der Strengflüssigkeit des Platins die Proben gewöhnlich nur mit der ganzen oder halben Mark des Probiergewichts für die Goldproben an.

Nachdem nun durch die Vorprüfung der Bestand annähernd ermittelt ist, wird von neuem von der Legierung Behufs der genauen Probe abgewogen und nun beim Zusammenschmelzen und Abtreiben das obige günstigste Verhältnis entweder durch einen Zusatz von reinem Silber oder von reinem Platin hergestellt. Statt des Platins kann man auch reines Gold zusetzen und dieses ist noch zweckmässiger, weil dann das Ausplatten leichter geht und das Abtreiben auch nicht so hohe Hitze nöthig macht. Das Gold bleibt dann beim Platin zurück. Hat man viel Gold zusetzen müssen, so kann man das Verhältnis des Silbers gegen das Platin-Gold etwas schwächer nehmen, doch nicht unter $1\frac{1}{2}$ Theil. (Vergl. noch das weiter unten bei Platin mit Gold und Silber Nachfolgende.) Das Metallkorn, welches völlig bleifrei abgetrieben sein muss, weil sich sonst unlösliches schwefelsaures Bleioxyd bilden würde, wird nun wie bei den Goldproben unter mehreren Ausglühungen ausgeplattet und mit reiner Schwefelsäure von 1,85 specif. Gewicht 10—12 Minuten lang gekocht, dann mit Schwefelsäure etwas abgewaschen und darauf nochmals mit neuer Schwefelsäure 7—8

Minuten lang das Kochen wiederholt, dann zuerst mit Schwefelsäure und zuletzt mit Wasser vollständig ausgesüsst, das Platin durch Umkehren des Kolbens in einen kleinen Tiegel gebracht, getrocknet, geglüht und verwogen. War Platin oder Gold zugesetzt, so wird dieses vor der Gehaltsangabe von dem gefundenen Gewichte abgezogen.

B. Platin mit Gold oder mit Gold und Kupfer.

Wenn der Platingehalt gegen das Gold mehr als 3 bis 4 Procent beträgt, so wird derselbe durch mehrere Merkmale, die während des Verlaufs der Goldprobe erscheinen, sicher angezeigt. 1. Beim Abtreiben ist ein höherer Feuergrad als sonst bei den Proben auf Gold erforderlich, damit die Proben fliessen und eine runde Form annehmen. 2. Die Probe gibt keinen Blick. 3. Die Oberfläche des Korns ist krystallisiert oder rauh, bei grösseren Mengen platt oder ganz unregelmässig, ferner ist es matt und von mehr oder weniger grauweisser Farbe. 4. Die Salpetersäure zeigt sich häufig gefärbt (vergl. Pag. 175.) 5. Das erhaltene Goldröllchen ist nicht rein goldgelb, sondern blassgelb bis gelbgrau.

Ist der Platingehalt geringer, so kann er wohl bei der gewöhnlichen Probe auf Gold übersehen werden, weil sich dann das Platin zugleich mit dem Silber vollständig in der Salpetersäure auflöst und auf eine richtige Goldbestimmung gar keinen Einfluss äussert. In diesem Falle kann man den Platingehalt in der salpetersauren Lösung auf 2fache Weise entdecken und bestimmen. Man zersetzt dieselbe nämlich entweder mit Kochsalz, filtriert das Chlorsilber ab und süsst es aus, dampft die zurückbleibende Lösung nebst den Aussüsswassern nach Zusatz von Salmiak zur Trockne ab, wäscht die trockne Masse mit Weingeist aus und zersetzt den gewonnenen Platinsalmiak durch Glühen; oder man dampft die salpetersaure Silber-Platinlösung sogleich zur Trockne, mengt das trockne Pulver mit Borax und schmilzt es bei langsam steigender starker Hitze ein. Darauf behandelt man das gewonnene Silber-Platinkorn mit Schwefelsäure weiter.

Nachdem man das Vorhandensein einer grössern Platinmenge erkannt hat, so muss, wenn, wie meistens der Fall sein wird, auch Kupfer vorhanden ist, zunächst eine vorläufige Probe gemacht werden, um durch Cupellation den Gesammtgehalt der Legierung an Gold und Platin zu erfahren. Sodann werden zwei Proben angestellt, die eine, um genau den Gesammtgehalt an Gold und Platin zu ermitteln, die andere bei Zusatz von Inquartationssilber zur Bestimmung des Goldgehalts. Die Gewichtsdifferenz des Resultats dieser beiden Proben zeigt die Grösse des Platingehalts. Für die Proben ist zu bemerken, dass man zum Abtreiben etwas mehr Blei zusetzen muss, als wenn kein Platin zugegen ist (vid. Pag. 158.) Die Menge des Inquartationssilbers wird so bestimmt, dass sie das $2\frac{1}{2}$- bis 3fache des Platin-Goldes beträgt, um das Gold in einem zusammenhängenden Röllchen zu erhalten. Aus diesem Grunde setzt man auch wohl eine genau gewogene Menge reines Gold zu, wenn das Platin mehr als $\frac{1}{3}$ des Goldgehalts beträgt. Das inquartierte und abgetriebene Metallkorn wird ausgeblecht und genau

[illegible] Sal- [illegible] -theile [illegible] die [illegible] dadurch [illegible] -chen [illegible] Gewichtsverhältniss [illegible] als [illegible] bis [illegible] Salpetersäure &c. [illegible] So war [illegible] ver- [illegible] das ganze [illegible] Pla- [illegible] wird). [illegible] auf-

[illegible]

[illegible] die bereits [illegible] Untersuchun- [illegible] man [illegible] das Silber [illegible] wird [illegible] Salpetersäure

[illegible] meist reiner [illegible] Silber [illegible] allein [illegible] Mengen [illegible] auflösen

[illegible] grösser, [illegible] Platins

[illegible] auch nur [illegible] nöthig.

[illegible] lässt sich kein [illegible] wie bei der [illegible] dieser Verhältnisse muss man [illegible]

vor der Behandlung mit Schwefelsäure hergestellt sein, wenn es nicht schon in der Legierung enthalten ist und zwar je nach Erfordern durch einen verhältnismässigen Zusatz von reinem Silber oder reinem Golde, mit dem die Legierung zusammengeschmolzen und abgetrieben wird. Im übrigen verfährt man bei der Trennung des Silbers vom Platin-Golde ganz so, wie es für die Trennung des Silbers vom Platin Pag. 175. angegeben wurde. Bei der Probe, durch welche Platin und Silber gemeinschaftlich in Salpetersäure vom Golde weggelöst werden, muss das obige Verhältnis von $2\frac{1}{4}$ bis 3 Theile Silber gegen 1 Theil Platin-Gold beobachtet werden und verfährt man dabei ganz so, wie für die Trennung des Platins vom Golde Pag. 177. angegeben wurde. Ein höheres Verhältnis des Silbers würde kein zusammenhängendes Goldröllchen gewinnen lassen. Ist daher das Silber bereits in einem höheren Verhältnisse in der Legierung enthalten, so setzt man am besten eine entsprechende und genau gewogene Goldmenge hinzu und zieht solche dann vom zuletzt gefundenen Goldgehalte wieder ab.

In Bezug auf die zum Abtreiben erforderlichen Bleimengen ist zu bemerken, dass man solche, je nachdem Silber oder Gold vorherrscht, nach den für die Silber- oder für die Goldproben (Pag. 133. u. Pag. 158.) angegebenen Verhältnissen wählt, aber stets etwas mehr anwenden muss, als wenn kein Platin vorhanden wäre. Ausserdem muss man, wenn viel Platin vorhanden ist, das beim Abtreiben erhaltene Korn noch einmal mit etwa dem 4fachen seines Gewichts Blei im heissesten Theile der äusserst scharf geheizten Muffel abtreiben, um alles Kupfer zu entfernen.

Aus diesen zu beobachtenden Verhältnissen erhellet, dass wenn eine Legierung von unbekannten Gehalten zur Probierung vorliegt, man erst vorläufige Proben anstellen muss, um durch solche die Gehalte annähernd zu erfahren und danach für die genauen Proben die Beschickungen regelrecht anfertigen zu können. Diese vorläufigen Proben müssen bestehen:

1. in einem Abtreiben mit einer sehr reichlichen Bleimenge, um durch den Verlust annähernd den Kupfergehalt zu bestimmen;

2. in einer Behandlung der Probe mit Schwefelsäure, nachdem man sie mit etwa 2 Theilen Silber zusammengeschmolzen und abgetrieben hat. Man erfährt hierdurch den ungefähren Gehalt an Silber und die ungefähre Summe des Gehalts an Platin und Gold;

3. in einer Behandlung der Probe mit Salpetersäure, nachdem man sie mit 3 Gewichtsmengen Silber inquartiert und abgetrieben hat, um dadurch den ungefähren Goldgehalt zu ermitteln und dann durch Differenz den des Platins.

Nach Beendigung dieser vorläufigen Proben kann man die genaue dokimastische Untersuchung vornehmen, da man nun im Stande ist, die nöthigen Bleimengen für das Abtreiben richtig zu wählen und auch sowohl für die Behandlung mit Schwefelsäure, als auch für die mit Salpetersäure, die erforderlichen richtigen Verhältnisse genau herzustellen. Man muss für jede dieser 3 Proben besondere Quantitäten der Legierung abwiegen, um allen Verlusten möglichst vorzubeugen und darf nicht etwa die Probe zur Be-

In beiden Fällen wird eine Zersetzung bewirkt, jedoch nur bei höherer Temperatur, in starker Rothglühehitze bis angehender Weissgluth.

Kohle allein zersetzt schon das Schwefelquecksilber, indem sich Schwefelkohlenstoff erzeugt. Zu einer Probiermethode ist aber diese Zersetzung deshalb unbrauchbar, weil sie erst in einer Temperatur beginnt, bei der sich ein grosser Theil Zinnober unzersetzt verflüchtigt.

Bei Anwendung von Eisenfeile bildet sich ganz einfach metallisches Quecksilber und ein Schwefeleisen.

Bei Anwendung von fixen Alkalien und alkalischen Erden erzeugt sich durch den Sauerstoff derselben mit einem Theile des Schwefels im Zinnober Schwefelsäure und das frei gewordene Alkali- oder Erdenmetall nimmt einen andern Theil Schwefel des Zinnobers an sich. Es bildet sich also bei Anwendung von Pottasche, z. B. unter Entwickelung von Kohlensäure, schwefelsaures Kali und Schwefelkalium und, war Kohle genug gleichzeitig vorhanden, aus dem schwefelsauren Kali wieder Schwefelkalium.

Die Destillation geschieht gewöhnlich aus thönernen Retorten oder Röhren, welche nöthigenfalls vorher mit einem Glasflusse überzogen sind. Wendet man alkalische Zusätze und zwar in etwas reichlicher Menge an: so kann man sehr zweckmässig auch eiserne Retorten benutzen, die man von aussen mit Thon beschlägt. Nach der Operation lässt sich der Inhalt in ihnen mit Wasser aufweichen. Die eisernen Retorten werden zwar etwas angegriffen, gewähren aber den Vortheil, dass sie für die Quecksilbergase vollkommen undurchdringlich sind. Man lässt sie zweckmässig so giessen, dass der Hals abgeschroben werden kann.

Nach dem Einfüllen des gemengten und beschickten Probierguts wird solches am besten noch mit einer Schicht des Zusatzes überdeckt und der Hals der Retorte oder der leere Theil der Röhre sorgsam von allem etwa Anhaftenden gereinigt.

Man nimmt zu den Proben gern eine etwas grössere Quantität, 16 bis 100 Loth Civilgewicht und zwar bei den ärmsten Quecksilbererzen gern die grösste Gewichtsmenge.

Der bei der Destillation sich entwickelnden fremden Gasarten

oder bei der Untersuchung aus seinen Verbindungen sich frei ausscheidende Quecksilber abdestillieren, condensieren und auffangen kann.

Das gewonnene Quecksilber ist zwar nie chemisch rein, aber die Verunreinigungen sind bei richtig geleiteter Operation so geringe, dass sie für die dokimastische Probe vernachlässigt werden können.

Bei weitem der grösste Theil des Quecksilbers, welches der Hüttenmann erzeugt, wird aus Erzen gewonnen, welche dasselbe als Zinnober enthalten; nur ein kleiner Theil findet sich gediegen, noch seltener legiert. Andere natürliche Verbindungen des Quecksilbers, welche den Hüttenmann interessieren könnten, sind selten; sie würden in Bezug auf eine etwa mit ihnen vorzunehmende Probe im Allgemeinen der Probiermethode für Zinnober folgen.

Bei der Probierung von Erzen, welche Zinnober (86,287 Hg + 13,713 S = 100 Hg S) enthalten, bedarf es eines Zusatzes zur Abscheidung des Schwefels.

Da sämmtliche Quecksilberverbindungen durch kohlensaure fixe Alkalien bei angehender Rothgluth zersetzt werden: so ist es am zweckmässigsten das zu untersuchende Erz mit etwa ½, gleichem Gewichte oder noch etwas mehr Soda, Pottasche oder schwarzen Fluss genau vermengt der Destillation zu unterwerfen. Die Zersetzung erfolgt dann schon in einer Temperatur, bei welcher sich Zinnober noch nicht unzersetzt sublimiert. (Quecksilberchlorür und Chlorid, auch Bromür und Bromid, werden jedoch theilweise auf diese Art unzersezt verflüchtigt, wenn man die für diesen Fall nöthige Vorsicht unterlassen hat, das Erz mit Soda &c. auf das innigste zu vermengen, indem man beide mit Wasser vorher genau zusammenreibt und wieder trocknet. Sollte man daher z. B. in dem zu untersuchenden Erze Quecksilberhornerz vermuthen: so hat man hierauf Rücksicht zu nehmen.)

Statt der kohlensauren Alkalien kann das Erz auch mit 25—50 Procent Eisenfeile oder ½ bis gleichem Gewicht kohlensaurer Kalkerde vermengt werden; in letzterem Falle setzt man der leichtern Reduction wegen 10—15 Procent Kohlenstaub zu.

braucht man es nur mit Wasser einmal leicht aufkochen zu lassen.

Die letzten Reste des anhaftenden Wassers werden nun mit Löschpapier weggenommen oder durch Verdunstung bei 30—50° C entfernt, worauf man das Quecksilber in einem leichten, tarierten Glasgefässe auf die Waage bringt.

Sehr sorgfältig hat man sich bei den Proben vor Verlust von Quecksilber durch Verzettlung oder aus ähnlichen Ursachen zu hüten. Bei nicht gehöriger Achtsamheit sind kleine Verluste der Art am gewöhnlichsten die Veranlassnng zu ungenauen und falschen Resultaten.

Grosse Irrthümer könnten daraus entspringen, wenn man Retorten und Röhren benutzte, welche Quecksilberdämpfe durchlassen.

Die Probe wird als gerathen angesehen, wenn bei Beobachtung der gegebenen Vorschriften die Resultate von Probe und Gegenprobe stimmen und sich in der Röhre oder im Halse der Retorte kein unzersetzter Zinnober angesetzt hat, welches letztere jedoch nur bei schlechter Vermengung des Erzes mit dem Reductionsmittel oder, war Kalk oder Eisenfeile angewandt, bei zu rapider Hitzentwickelung der Fall sein kann.

Die angegebenen Probiermethoden haben sämmtlich wenigstens einen solchen Grad von Genauigkeit, dass sie sehr gut zur Controlle des Hüttenbetriebes oder zur Werthbestimmung eines Erzes dienen können. Die Erfahrung hat gezeigt, dass sie den Gehalt gewöhnlich um etwas niedriger angeben, als er in Wahrheit ist; doch sind die Quecksilberproben verlässiger als manche andere Metallproben, z. B. die Blei- oder Zinnprobe. Die Gehalte werden wohl bis auf 1/4 Procent ausgewogen, obgleich die Proben keinesweges mehr bis zu dieser Grenze verlässig sind. Die Probe mit Anwendung von 1/2 bis gleichen Theilen schwarzen Flusses möchte die vorzüglichste sein, weil man bei ihr der vollständigen Zersetzung des Erzes und zwar schon in mässig starker Rothgluth am meisten versichert sein kann. Am wenigsten möchte sich die Probe mit Zuschlag von Kalk empfehlen.

Es ist in dem Obigen vorausgesetzt, dass das zu unter-

suchende Erz, wie dieses in den allermeisten Fällen auch wirklich der Fall ist, nicht mit fremden flüchtigen Körpern gemengt ist, welche sich gleichzeitig mit dem metallischen Quecksilber entwickeln würden. Enthält aber das zu untersuchende Erz Arsenik, Schwefelarsenik oder dergl., so muss das Probierverfahren modificiert werden.

Berthier, dem ein Arsenik, rothen Schwefelarsenik &c. und Zinnober enthaltendes Erz von Huanca-Vélica in Peru zur Untersuchung vorkam, fand *) nach mehrfach abgeänderten vergeblichen Versuchen folgendes Verfahren zu dessen Untersuchung auf Quecksilber am geeignetsten.

Das Erz wurde mit dem 4—5fachen seines Gewichts Bleiglätte in einer Retorte erhitzt. Aus der Glätte, dem Schwefelarsenik u. s. w. bildet sich eine schmelzbare schlackenförmige Masse, während der Zinnober sich in schweflige Säure und metallisches Quecksilber zersetzt. Das Quecksilber verflüchtigt sich vollständig bei einer mässigen Hitze und sammelt sich im vordern Retortenhalse und in der Vorlage an. Die einzige Vorsicht, welche man zum Gelingen der Probe beachten muss, besteht darin, die Thon- oder Glasretorte nur allmählig und nur mässig zu erhitzen, um zu verhindern, dass sie nicht durch die zerfressende Wirkung der Glätte durchlöchert wird, bevor die Operation zu Ende ist.

Hätte man es mit der Untersuchung eines Erzes zu thun, welches nur gediegenes Quecksilber oder Amalgam enthält: so kann man das trockne Erz ohne Zuschlag unmittelbar der Destillation unterwerfen. Da das Quecksilber bei 360° C siedet und überdestilliert, so bedarf es in diesem Falle nur einer um etwas höhern Temperatur, die jedoch lange genug anhalten muss, um auch das Innere der Retorte genügend zu durchdringen.

Kommen künstliche Amalgame auf ihren abscheidbaren Quecksilbergehalt zur Untersuchung, so unterwirft man solche ebenfalls ohne weitern Zusatz der Destillation. Von ihnen wird jedoch nur eine geringere Menge zur Probe eingewogen und

---

*) Annales des Mines, 3e Série, T. XIX, Pag. 706.

nicht wie bei der Erzprobe 1 Pfund Civilgewicht oder mehr, sondern es genügen einige Lothe Civilgewicht und noch kleinere Mengen. Man kann bei diesen Amalgamen die Destillation in gläsernen Retorten vornehmen; zweckmässiger sind jedoch kleine eiserne Retorten, deren Hals abgeschroben werden kann.

Wenn das Probiergut auf Quecksilber äusserst arm ist, so wird das gewöhnliche Probierverfahren etwas unbequem und unsicher wegen der grossen Menge, welche man dann bei der Probe der Destillation unterwerfen muss. Für diesen Fall fand es Berthier (Annales des Mines, 4te Série, T. III, Pag. 820.) angemessener, das Probiergut mit Königswasser zu digerieren, gut auszusüssen, sämmtliche Flüssigkeiten zur Trockne zu dampfen und sodann die eingetrocknete Masse, welche alles Quecksilber als Chlorid enthält, auf trocknem Wege weiter zu behandeln. Er fand, dass wenn man Quecksilberchlorid (Ätzsublimat) mit Bleiglätte erhitzt, sich solches, ohne Veränderung zu erleiden, verflüchtigt. Wenn man neben der Bleiglätte noch Kohlenstaub zusetzt oder wenn man statt derselben metallisches Blei, selbst in grossem Überschusse, nimmt, so wird das Chlorid zu Chlorür reduciert, welches sich verflüchtigt, aber es erzeugt sich dabei nicht der kleinste Quecksilbertropfen. Das beste Reductionsmittel für das in der eingetrockneten Masse enthaltene Quecksilberchlorid ist schwarzer Fluss, von dem man eine 3fache Gewichtsmenge anwendet und zwar mit der Pag. 181. angegebenen Vorsichtsmassregel, um die Sublimation unzersetzten Chlorids zu verhindern. Da die der Destillation zu unterwerfende Masse durch die Behandlung mit Königswasser und das nachfolgende Eindampfen sehr verringert ist und zu der Zersetzung jetzt keine hohe Hitze erforderlich wird, so kann man die Destillation in einer kleinen Glasretorte vornehmen. Wenn die Gangart bei dem armen Probiergute ein Kalkstein ist, so löst man allen Kalk vor der Behandlung mit Königswasser durch mässig starke Essigsäure weg.

Nach dieser Methode kann man noch die kleinsten Quecksilberspuren in einem Erze oder Amalgamationsprodukte nachweisen und ihrem Gewichte nach bestimmen.

V. *Proben auf Kupfer.*

Für kein Metall besitzt die Probierkunst so mannigfache, theils unter sich mehr oder weniger ähnliche, theils auf völlig verschiedenen Principien beruhende Untersuchungsmethoden als für das Kupfer. Das verschiedene auf Kupfer zu untersuchende Probiergut ist sehr häufig ausserordentlich abweichend zusammengesetzt. Da nun das Kupfer durch keine besonders hervorragende und unterscheidende chemischen Eigenschaften ausgezeichnet ist, so sind vorzugsweise durch obigen Umstand, so wie durch den Handelswerth des Kupfers, ausser durch Gewohnheit und Localität, die verschiedenen Probiermethoden hervorgerufen. Einzelne Methoden auf trocknem Wege geben für bestimmte, wenig compliciert zusammengesetzte Substanzen, welche z. B. ein sich mehr oder weniger gleichbleibender Bergbau und Hüttenbetrieb liefert, völlig brauchbare und verlässige Resultate, hören aber oft auf überhaupt nur anwendbar zu sein für andere, abweichend zusammengesetzte Substanzen.

Im Allgemeinen sind die Methoden auf nassem Wege vorzuziehen, da sie in den meisten Fällen anwendbar bleiben und bei mannigfach wechselnder Beschaffenheit des Probierguts noch genügend verlässige Resultate liefern. Sie verlangen aber im Allgemeinen einen grössern Aufwand an Mühe und, was noch mehr in Betracht kömmt, an Zeit, als die Methoden auf trocknem Wege; dennoch müssen sie sehr häufig den letztern vorgezogen werden, weil dieselben oft höchst unzuverlässige und fehlerhafte Resultate liefern.

Die in den Künsten und im gemeinen Leben gebräuchlichen Kupferlegierungen geben bei der dokimastischen Untersuchung auf nassem Wege im Allgemeinen richtige Resultate, die in den meisten Fällen mit gutem Nutzen gebraucht werden können, an Genauigkeit einer analytischen Untersuchung aber stets nachstehen; so wie denn überhaupt der Kupfergehalt in Erzen und Hüttenprodukten nur durch die Analyse mit völliger Schärfe zu ermitteln steht.

1. Dokimastische Proben auf nassem Wege.

A. Modificierte Schwedische Kupferprobe.

Folgendes Verfahren ist am allgemeinsten für Erze, Hüttenprodukte, Legierungen &c. anwendbar; *) es besteht darin, den Kupfergehalt durch Schwefelsäure aufzulösen und durch metallisches Eisen abzufällen.

Von der zu untersuchenden Substanz, welche möglichst fein zerrieben (gebeutelt) oder als feine Schnitzel oder Feilspähne zur Probe vorgerichtet sein muss, wird 1 Probiercentner abgewogen und in einer möglichst tiefen porzellanenen Abrauchschaale mit circa dem 8—10fachen Gewichte concentrierter Schwefelsäure übergossen. Die Schaale darf nicht mehr als höchstens zu ¼ dadurch angefüllt werden. Man bedeckt sie mit einem grossen Uhrglase, einem abgesprengten Retortenboden oder weniger gut mit einer ebenen Glasplatte. Sie wird auf ein Sandbad gesetzt, welches unter einem sehr gut ziehenden Schlote steht, damit die entweichenden Dämpfe der Schwefelsäure nicht belästigen können. Man gibt anfänglich nur geringe Digerierwärme, welche man nach und nach so steigert, dass die Schwefelsäure, ohne in diesem flachen Gefässe zum Aufwallen zu kommen und dadurch ein Spritzen zu veranlassen, in Siedehitze geräth und starke Dämpfe ausstösst. Man lässt die Wärme einwirken bis bei später wieder abgenommenem Uhrglase die Dampfentwickelung aufgehört hat und die Masse trocken geworden ist. Es ist zweckmässig die Temperatur so zu leiten, dass die Schwefelsäure, je nach der leichtern oder schwerern Zersetzbarkeit des Probierguts, in 4—9 Stunden abgedampft ist.

Man hat zur Zersetzung des Probiergutes gläserne Digerierkolben in Anwendung gebracht. Sind diese sehr dünn und gleichmässig gearbeitet, auch gut gekühlt, so lässt sich in ihnen,

---

*) Man vergleiche Karsten's u. Dechen's Archiv für Mineralogie &c. XII. Band, Pag. 567, wo Kersten das von Sefström im Laboratorio der Bergschule und in der Gustav III. Silberhütte in Fahlun eingeführte Verfahren mit eigenen Bemerkungen bekannt machte, und

Über die Schwedische Kupferprobe von C. J. Heine im Bergwerksfreunde, Bd. II, Pag. 305. (Auch Bd. I, Pag. 409. ff.)

wenn sie nur keinen zu langen oder zu engen Hals haben, die Schwefelsäure zwar bequemer zum Kochen bringen, auch vollständig verdampfen und die Masse eintrocknen, aber dennoch sind Schaalen von ächtem Porcellan vorzuziehen. Man wähle solche nicht zu klein und bringe die Masse nicht zum Aufwallen und Stossen, so kann man einen Verlust durch Verspritzen sehr wohl verhüten; man entgeht bei ihrer Anwendung der Gefahr, eine Probe durch Springen eines Glases zu verderben, die jedesmal vorhanden ist, wenn man eine Masse im Glaskolben zur völligen Trockne bringen will.

Nach dem Erkalten wird die Masse mit einigen Tropfen Schwefelsäure angefeuchtet und etwas Kochsalzlösung zugefügt und zwar von letzterer um so mehr, je höher der Silbergehalt im Probiergute ist. Jetzt wird heisses Wasser zugegossen, welches zuvor lange genug gekocht hat, um von aller Luft befreit zu sein. Nur, wenn das Wasser sehr kalkhaltig sein sollte, so dass eine störende Gypsbildung zu fürchten ist, muss destilliertes oder Regenwasser genommen werden. Die entstehende Lösung wird, ohne sie kalt werden zu lassen, in ein Becherglas filtriert, welches reichlich 1 Maass (2 Pfund) Wasser fassen kann, und der Rückstand vollständig ausgewässert. Das Ansehen dieses Rückstandes, verglichen mit dem des Probierguts, zeigt in den häufigsten Fällen, wenn auch nicht mit voller Gewissheit, doch mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit an, ob das Probiergut gänzlich zersetzt ist. Diese Zersetzung muss aber erreicht sein, wenn die Probe richtig werden soll. Man muss deshalb einen anscheinend nicht völlig zerlegten Rückstand von neuem der Behandlung mit etwas Schwefelsäure unterwerfen und fügt die davon dann erhaltene wässerige Auflösung der ersteren hinzu. Einer solchen unvollständigen Zersetzung entgeht man gewöhnlich durch höchst feine mechanische Zertheilung des Probierguts und durch bei öfterem Umrühren lange fortgesetzte Behandlung mit Schwefelsäure. Von den seltneren Fällen, in denen auch hierdurch keine Zersetzung zu erreichen steht, wird später die Rede sein.

Die Lösung wird nun mit heissem luftfreiem Wasser bis auf fast 1 Maass verdünnt, nachdem ein mehrere Zoll langer, etwa ¼ Zoll starker gut blank und glatt gefeilter Eisenstab oder

Draht hineingebracht ist, welchen man in Papier eingewickelt am besten vorher auf einem Sandbade, Stubenofen &c. etwas erwärmt hat. Der Eisenstab darf nicht über die Flüssigkeit hervorragen, sondern muss ganz von ihr überdeckt werden, weil er sich sonst leicht am Wechsel zwischen Luft und Flüssigkeit oxydiert und das entstehende Eisenoxyd später das Kupfer verunreinigen würde.

Die Abfällung des Kupfers würde in der gewöhnlichen Zimmertemperatur oft mehrere Tage — obgleich ohne sonstigen weiteren Nachtheil für die Probe — verlangen; man beschleunigt sie daher dadurch, dass man die Flüssigkeit im Becherglase bis etwa 30—50° R. auf einem Sandbade, in einem Stubenofen &c. erwärmt erhält. Die Abfällung würde zwar durch eine noch höhere, namentlich bis zum Sieden gesteigerte Temperatur noch mehr beschleunigt werden, aber dann würden sich leicht basisch-schwefelsaure Eisensalze bilden, die nach den Untersuchungen von Scheerer verschieden zusammensetzt sein können. Ohne die Temperatur zu hoch beim Abfällen zu geben tritt, obgleich nur sehr selten, dennoch die Bildung dieser basischen Eisenoxydsalze ein und zwar unter noch nicht völlig bekannten Umständen. Diese Salze setzen sich zugleich mit dem Kupfer ab, verunreinigen dasselbe und stehen auf mechanischem Wege nicht von ihm rein abzuscheiden. Ihre Bildung wird am besten dadurch verhütet, dass man die Temperatur beim Abfällen nicht über die angegebene Grenze erhöht, dass man den Zusatz von Schwefelsäure vor dem Aufweichen der Probe im Wasser beachtet und dass man Alles vermeidet, was zu einer höheren Oxydation des Eisens in der Lösung beitragen kann. Beobachtet man dennoch das Entstehen dieser Salze, welches dann wohl mit einem Opalisieren der Flüssigkeit beginnt, so nimmt man das Glas aus dem Sandbade und setzt unter Umrühren so lange tropfenweise schwache, verdünnte Schwefelsäure zu, bis alle basischen Salze dadurch wieder aufgelöst sind. Dieses geschieht gewöhnlich sehr leicht, worauf dann die weitere Abfällung des Kupfers fortgeht. Selten wird man veranlasst sein dieses Absatzes wegen die Probe wegzugiessen und von neuem zu beginnen, es sei denn, dass man die Entstehung desselben nicht früh genug beobachtet hat.

Die zur vollständigen Abfällung erforderliche Zeit ist zwar nach dem Kupfergehalte etwas verschieden, im Allgemeinen aber dauert sie 4—12 Stunden. Man kann diese Zeit nur auf Kosten der Genauigkeit abkürzen. Die Fällung ist nur dann vollständig beendigt, wenn die Entwickelung von Wasserstoffgas ganz oder bis auf ganz unbedeutende Spuren aufgehört hat und nicht schon dann, wenn die Farbe der Lösung keinen Kupfergehalt mehr vermuthen lässt. Ausser dem Aufhören der Gasentwicklung kann als Kennzeichen der beendigten Abfällung dienen, dass ein erwärmtes glatt gefeiltes Stückchen Eisen, nachdem man es einige Zeit in die Flüssigkeit getaucht hat, nicht mit einem Kupferhäutchen überzogen erscheint. Sicherer ist es, etwas der klaren Auflösung mit (rauchender) Salpetersäure aufzukochen und mit Ätzammoniak zu übersättigen, wo denn das Nichterscheinen einer bläulichen Färbung auf vollständige Abfällung sicher hinweiset. Ohne Zusatz von Salpetersäure kann diese Prüfung täuschen, da die Flüssigkeit Kupferoxydul enthalten kann und sich dieses ohne Färbung in Ätzammoniak löst. Ist Nickel im Probiergute enthalten, so ist diese Prüfung nicht anwendbar, weil sich Nickel mit blauer Färbung in Ätzammoniak auflöst, diese Färbung dann also nie verschwinden kann. Nach vollständiger Abfällung wird mit einem kleinen Tuschpinsel der Eisenstab von allem noch anhaftenden Kupfer befreit, indem man dieses in die Lösung streicht. Hierbei wird zugleich von dem Eisenstabe, welchen man nun fortnimmt und für eine neue Probe vorrichten kann, eine schwache Lage aus ihm abgeschiedener Kohle weggestrichen, welche die Probe nicht stört. Sollten sich aber feine Faden und Schuppen von dem Eisen selbst abgelöst und dem Kupfer beigemengt haben, was jedoch nur äusserst selten der Fall sein wird, so ist die Probe zu verwerfen.

Nachdem sich nun das Kupfer, welches bald geschieht, vollständig auf dem Boden des Glases abgesetzt hat, wird die Lösung vorsichtig abgegossen und das Kupfer wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen. Hierbei werden die leichten Kohlentheilchen vom Kupfer mit abgespült, was sich bei einiger Vorsicht ohne Kupfer zu verlieren gewöhnlich ziemlich vollständig erreichen lässt. Es ist jedoch besser und unschädlich, dass

kleine Kohlentheilchen beim Kupfer zurückbleiben, als dass von letzterm etwas mit fortgewaschen wird.

Zeigt das abgefällte Kupfer, welches man nicht unnöthig lange nach dem Abfällen in den Flüssigkeiten liegen lassen darf, eine rein kupferrothe Farbe, so streicht man es mit dem kleinen Pinsel oder der Fahne einer Feder auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter, süsst es hier noch etwas aus und trocknet es dann mit dem Filter möglichst schnell bei 100° C. Am besten bedient man sich hierzu eines Wasserbades; hat man dieses nicht, so wird das Filter auf den Boden eines Becherglases gelegt und mit diesem auf angemessen erwärmten Sand &c. gestellt. Jedenfalls taugt das Trocknen im Trichter selbst nicht, weil dadurch ein leicht oxydierend wirkender Luftstrom durch das Kupfer hindurch erzeugt wird. Ferner darf das Trocknen nicht in einer, wenn auch nur ganz unbedeutend saure Dämpfe enthaltenden Atmosphäre geschehen. Nach dem Trocknen, welches beendigt ist, wenn das zuletzt gefundene Gewicht mit dem vorhergehenden gleich bleibt, wird das Kupfer mit dem Filter ungesäumt verwogen; das gefundene Gewicht zeigt nach Abzug des bekannten Filtergewichts den Kupfergehalt des Probierguts an.

Die Gewichtsbestimmung des metallischen Kupfers wird jedoch durch eine, oft bei aller Vorsicht eintretende, theilweise Oxydation desselben im Allgemeinen so unsicher, dass es vorzuziehen ist, dasselbe in Oxyd zu verwandeln und aus dem Gewicht desselben den Gehalt an metallischem Kupfer zu berechnen. Die Oxydation des sehr fein zertheilten Kupfers beginnt mitunter schon, namentlich wenn nur geringe Mengen davon im Probiergute enthalten sind, während es noch in der Flüssigkeit liegt, aus der es abgefällt wurde. Kaum aber lässt sie sich bei dem Trocknen des feuchten pulverförmigen Kupfers vermeiden, namentlich an den durch die Luft zunächst berührten Stellen. Ich sammle daher das Kupfer auf einem ungewogenen kleinen Filter. Nach dem Trocknen, welches man jetzt durch grössere Wärme beschleunigen kann, die nur nicht so hoch steigen darf, dass eine Verkohlung des Filters beginnt, wird das Kupfer so weit es angeht vom Filter weggenommen, letzteres vorsichtig eingeäschert und die Asche mit dem noch am Filter haftend

gebliebenen kleinen Rückstande dem Kupfer zugefügt. Dieses wird nun auf einem flachen sehr glatten und hartgebrannten Röstscherben ausgebreitet oder in einen kleinen Porzellantiegel gethan und unter die Muffel eines Probierofens gebracht. Die Temperatur desselben darf nicht so hoch sein, dass das Kupfer, wenn auch nur ganz wenig, zusammenbacken kann, weil dadurch dessen Oxydation verzögert werden würde, die sonst ziemlich rasch beendigt ist und bei einem sehr hohen Kupfergehalte des Probierguts kaum 20 Minuten erfordert. Das Kupfer wird nach einiger Zeit einmal aus der Muffel genommen; es muss pulverförmig geblieben sein und sich im Gefässe selbst leicht umrühren und zertheilen lassen. Es wird nun zur vollständigen Oxydation nochmals bei etwas höherer, bis zur vollen Rothgluth gehenden Hitze geglüht. Die Oxydation ist beendigt, wenn zwei auf einander folgende Wägungen, vor und nach einem nochmaligen Ausglühen, ein gleiches Gewicht ergeben, und ausserdem das Ansehen nach einem Zerreiben die gänzliche Umwandlung in schwarzes Kupferoxyd erkennen lässt.

Sollte kein Probierofen zur Disposition stehen und die Erzeugung einer zur Umwandlung des Kupfers in Oxyd nöthigen Hitze Schwierigkeiten machen: so kann man das Kupfer in reiner Salpetersäure auflösen, bei Vermeidung jedes Verspritzens zur Trockne dampfen und das salpetersaure Salz im Porzellantiegel über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zu Oxyd zersetzen.

(Von dem gefundenen Gewichte des Kupferoxydes kann man noch das Gewicht der Filterasche [conf. Pag. 105.] abziehen.)

100 Kupferoxyd = 79,826 metallischem Kupfer.

Das Kupfer nach dem Trocknen und Einäschern des Filters mit stark Kohle haltendem schwarzen Flusse im Tiegel zu einem Korne zusammenzuschmelzen, ist der angegebenen Oxydation nicht vorzuziehen. Dieses Verfahren kann aber als Hülfsmittel dienen eine Probe noch zu einer annähernden Gehaltbestimmung zu benutzen, bei der sich basische Oxydsalze hartnäckig absetzen oder bei der sich kleine Eisentheilchen vom Eisenstabe abgelöst und dem Kupfer eingemengt haben, falls Umstände eine sofortige Wiederholung der Probe nicht erlauben.

Obgleich die Zersetzung des Probierguts in den meisten Fällen durch Schwefelsäure vollständig erfolgt, so ist es doch häufig ganz zweckmässig noch Salpetersäure oder Königswasser mit anzuwenden; so namentlich bei Legierungen, Schwarzkupfer

und sonst schwer durch Schwefelsäure zersetzbaren Substanzen. Das Probiergut wird dann zuerst mit Salpetersäure oder Königswasser übergossen. Findet schon in der Kälte dadurch ein Angriff mit entstehender Erwärmung statt, so gibt man die Säure nur nach und nach zu und hütet sich überhaupt vor einem unnütz grossen Zusatze derselben (1—1¼ Loth genügen gewöhnlich). Mitunter muss man den Angriff durch mässiges Erwärmen unterstützen. Ist die Haupteinwirkung der Säure geschehen, so lässt man die Schaale etwas erkalten und fügt dann erst die Schwefelsäure hinzu, von der man jetzt nur etwa 1 Loth zu nehmen braucht. Man lässt darauf durch eine Digerierwärme von etwas über 100° C die überschüssig zugesetzte Salpetersäure und Salzsäure meist verdampfen, ehe man die Temperatur bis zur Entwickelung der Schwefelsäuredämpfe steigert und verfährt dann im Übrigen wie oben.

Durch dieses Hülfsmittel kürzt man die Zeit für die Zersetzung meist um mehrere Stunden ab, erreicht sie auch wohl noch da, wo sie durch Schwefelsäure allein nicht mehr vollständig möglich ist. Es ist jedoch da nicht anzurathen, wo das Probiergut durch Schwefelsäure allein leicht zersetzt wird und zugleich stark eisenhaltig ist; denn wenn auch die sich anfänglich bildenden salpetersauren und salzsauren Salze durch das zur Trocknedampfen mit Schwefelsäure in schwefelsaure Salze verwandelt werden, so hat sich doch jetzt Eisenoxydsalz gebildet, welches leicht die erwähnten basischen Salze während der Kupferabfällung hervorruft.

Hat man Königswasser benutzt, so ist beim Auflösen kein Zusatz von Kochsalz nöthig, da dann doch der Zweck desselben: die Bildung von Silbervitriol zu vermeiden und das Silber als Chlorsilber in unlöslichem Rückstande zu behalten, erreicht wird. Sollen Kupferschiefer untersucht werden, so muss man sie vor der Behandlung mit Säuren zur Entfernung des Bitumens &c. ausglühen.

Ist das Probiergut mit vielem Kalkspath vermengt, so darf die Säure nur nach und nach aufgegossen werden und das Wasser zum Ausziehen des Kupfervitriols muss lauwarm sein, weil sich in fast kochendem Wasser mehr Gyps auflöst und

dann bei dem Kälterwerden der filtrierten Flüssigkeit theilweise ausscheidet.

Wenn das Probiergut grössere Mengen Arsenik enthält, so wird es am besten vor der Behandlung mit Säuren unter der Muffel bei Anwendung von Kohlenstaub oder besser geschlämmtem Graphit möglichst todt geröstet.

Aus Kupfervitriol kann nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure das Kupfer sogleich abgefällt werden.

Einzelne Substanzen, z. B. einige Schlacken, können weder durch Schwefelsäure noch durch Königswasser so völlig zersetzt werden, dass diese alles Kupfer ausziehen. In diesem Falle wird ein vorgängiges Schmelzen mit etwa 2—2½ Theilen Pottasche oder calcinierter Soda nothwendig, welches für diesen Zweck unter der Muffel bei Rothgluth in guten Thontiegeln geschehen kann, da es für die darauf folgende Behandlung nichts schadet, wenn auch beim Wegnehmen der stark zusammengebackenen oder geschmolzenen Masse etwas vom Tiegel an der Probe haften bleibt. Bis die Masse, welche man etwas zerrieben hat, sich völlig aufgeweicht zeigt, kann man Salzsäure anwenden, welche man nach und nach zusetzt, dann fügt man Schwefelsäure zu und verfährt wie oben.

Wenn das Probiergut Antimon enthält, so wird dies von der Schwefelsäure und auch vom Königswasser angegriffen; bei der weiteren Behandlung zerfallen die gebildeten Antimonoxydsalze in basisches im Wasser unlösliches und in saures lösliches Salz. Aus letzterem wird dann durch das metallische Eisen das Antimon als schwarzes Pulver metallisch abgefällt. Wenn diese Antimonabfällung auch, nach Kersten's Beobachtung, vor dem Niederschlage des Kupfers eintritt, so ist doch eine mechanische Trennung des Kupfers und Antimons nicht möglich. Ihre Entstehung wird aber dadurch leicht bemerkbar und fordert zu einer weiteren Untersuchung des gewonnenen Kupferoxydes auf. Man muss jedoch eine schwarze Antimonabfällung von einer blos bräunlichen Färbung des Kupfers, welche von einer Oxydation desselben herrührt, unterscheiden. Man muss Kupfer und Antimon gemeinschaftlich sammeln, zu Oxyd calcinieren und wiegen. Die Oxyde werden im Glasgefässe

oder in einem kleinen Porzellantiegel mit Salpetersäure digeriert, welche das Kupferoxyd wegnimmt und antimonige Säure zurücklässt; letztere, welche sich von fast weisser Farbe zeigen muss, wird entweder auf ein kleines gewogenes Filter gebracht, aussgesüsst und nach dem Trocknen des Filters mit diesem wieder gewogen oder man süsst sie im Tiegel aus und entfernt die Flüssigkeit von ihr durch vorsichtiges Abgiessen oder mittelst einer Saugröhre, worauf man sie im Tiegel trocknet und schwach glüht. Das Gewicht der antimonigen Säure wird von dem Gewichte der gemeinschaftlichen Oxyde abgezogen und aus dem Reste, dem Kupferoxyde, dann erst der Kupfergehalt berechnet.

Zur Controlle könnte man noch die salpetersaure Kupferoxydlösung, wie oben angegeben wurde, zu Oxyd zersetzen.

Lässt sich ein Probiergut vollständig durch Salpetersäure zersetzen und weiss man, dass solches Antimon enthält, so kann man zum Aufschliessen reine Salpetersäure bei Digerierwärme anwenden, filtriert dann die gewonnene Lösung, welche nun kein Antimon aufgelöst enthält, da solches als Oxyd im Rückstande verbleibt; süsst den Rückstand aus, dampft die gesammelte Lösung und Aussüsswasser unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne, wodurch dann namentlich schwefelsaures Blei ausgeschieden wird und verfährt dann wie gewöhnlich zur Abfällung des nun rein hervortretenden Kupfers.

Ist im Probiergute Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan enthalten, so werden diese zwar als schwefelsaure Salze durch diese Probiermethode neben dem Kupfer in Lösung gebracht, sie sind aber ohne allen Einfluss auf das Resultat der Probe, da sie durch metallisches Eisen nicht abgefällt werden.

Ein Blei- oder Wismuthgehalt ist eben so wenig nachtheilig, da dieser durch die Probe in schwefelsaure Salze verwandelt wird. Schwefelsaures Bleioxyd ist nun in einer Lösung, welche freie Schwefelsäure enthält, unauflöslich (und dieser Fall tritt hier ein, weil man die eingetrocknete Masse mit Schwefelsäure befeuchtet), dagegen werden in reinem Wasser von ihm und noch mehr von schwefelsaurem Wismuthoxyde äusserst geringe Mengen aufgelöst, weshalb man das Auswässern des Rückstan-

des nicht unnöthig verlängern darf und die nöthige Verdünnung vor dem Abfällen durch einfaches Zugiessen von Wasser erreicht.

Eine Kupferprobe dieser Art verlangt zwei Tage, in welcher Zeit jedoch gleichzeitig so viel Proben, als sonst die Einrichtung zulässt, gemacht werden können.

Der Rückstand, welcher nach der Behandlung mit Schwefelsäure ungelöst bleibt, kann, wenn der Silbergehalt des Probierguts geringe ist, mitunter noch zur Bestimmung dieses Metalles dienen, wenn man ihn trocknet und mit dem Filter unter Kornblei legt, welches man ansiedet und abtreibt.

Auch zur Bestimmung des Bleigehalts können die bei der Probe entstehenden schwefelsaures Bleioxyd enthaltenden Rückstände dienen; sie werden auf dem Filter getrocknet (zuletzt bei einer Hitze, in welcher dieses verkohlt) und dann mit Pottasche &c. gehörig zur Bleiprobe beschickt. Weiss man, dass der Bleigehalt gross und der Silbergehalt gering ist, so kann man auch den Rückstand auf Blei und Silber untersuchen, indem man erst die Bleiprobe anstellt und sodann den erhaltenen Bleikönig auf der Capelle abtreibt.

Hat man des Antimons wegen zu einer vorgängigen Abscheidung die Vorarbeit mit Salpetersäure vor der Behandlung mit Schwefelsäure eintreten lassen und ist zugleich Schwefel neben dem Bleie ein Bestandtheil des Probierguts, so wird bei dem Antimonoxyde auch schwefelsaures Bleioxyd zurückbleiben und ist dann eine Untersuchung auf Blei nicht weiter möglich. Eben so wenig ist dann noch eine Untersuchung der Rückstände auf Silber verlässig, da die geringe Menge desselben auf zwei Filtern vertheilt sein kann.

B. Bestimmung sehr geringer Kupfermengen.

Zur dokimastischen Bestimmung des Kupfergehalts in kupferarmen Körpern, z. B. in Schlacken, Bleisteinen, Glätte, Werkblei und anderen bleiischen Hüttenprodukten, Zinn, Blicksilber &c., kurz in allen Körpern, welche von einer Spur bis etwa 1 Procent oder wenig mehr Kupfer enthalten, wendet man am zweckmässigsten ein Verfahren an, ganz so oder ähnlich, wie es Heine (Bergwerksfreund Bd. I, Pag. 33.) für die Untersuchung der Mansfelder Kupferschlacken eingeschlagen hat.

Es verdient dieses Verfahren um so mehr Beachtung, weil die sub A. beschriebene Methode für Kupfergehalte, die geringer als 1—½ Procent sind, anfängt unzuverlässig zu werden und

alle Probiermethoden auf trockenem Wege völlig untauglich sind, solche geringen Kupfergehalte richtig zu bestimmen.

Das Verfahren selbst ist nun folgendes.

Nachdem das Probiergut in einen möglichst hohen Grad der mechanischen Zertheilung gebracht ist, welches man bei Schlacken am besten durch ein Durchbeuteln erreicht, wird 1 Centner davon abgewogen und durch eine passende Säure — je nach der Beschaffenheit und dem besondern Verhalten des Körpers, Salpetersäure oder Königswasser und zwar erstere je nach Erfordernis concentriert oder etwas verdünnt — in Lösung gebracht oder doch so vollständig zersetzt, dass im abzufiltrierenden und gut auszusüssenden Rückstande kein Kupfer mehr zurückbleibt. Die Lösung wird mit Ätzammoniak stark übersättigt und der dadurch etwa entstehende Niederschlag noch längere Zeit und unter öfterem Umrühren bei ganz gelinder Erwärmung (30—40° C) mit dem Ätzammoniak maceriert, dann abfiltriert und gut ausgewaschen. Je nach der Grösse des Kupfergehalts und nach dem Grade der Verdünnung wird die gewonnene Lösung mehr oder weniger stark blau gefärbt erscheinen. Das Volum der Lösung wird in graduierten Gefässen gemessen und die Intensität der Farbe mit Flüssigkeiten verglichen und bestimmt, welche als Musterflüssigkeiten vorher zubereitet sind und auf ein bestimmtes Volum eine bestimmte, genau gewogene Menge Kupfer enthalten, welches in Salpetersäure gelöst, durch Ätzammoniak gefällt und im Überschusse desselben wieder aufgelöst wurde. Aus dem gemessenen Volum und der durch Vergleichung gefundenen Intensität wird dann der Kupfergehalt durch Rechnung gefunden.

Heine schlägt Musterflüssigkeiten vor mit einem Gehalte von 1, 1½, 2, 2½, 3 und 4 Probierloth Kupfer auf 1 Unze der ammoniakalischen Flüssigkeit. Man reicht mit diesen 6 Musterflüssigkeiten völlig aus.

Die zum Vorrichten der Musterflüssigkeiten, wie zum Abmessen der Probeflüssigkeiten erforderlichen graduierten Gefässe (Cylinder) kann man leicht selbst anfertigen. Man wiegt ½ Unze Wasser ab und bemerkt nach dem Eingiessen in den Cylinder, wie hoch ihr Stand ist, auf eine dauerhafte Weise an, durch einen Diamantstrich, Ätzen mit Flusssäuredämpfen &c. Dann

wiegt man eine Unze Wasser ab und merkt wieder ihren Stand an, wiegt ferner $1\frac{1}{2}$, 2, 3, 4, 5 &c. Unzen ab &c. Auch kann man sich der bekannten Mensuren bedienen, welche nach dem Volumen, welches 1, 2, 4 &c. Unzen Wasser einnehmen, gefertigt und markiert sind und von Steingut oder Porzellan im Handel vorkommen.

Das Messen nach dem Volum durch ein Abwiegen zu ersetzen, ist nicht ausführbar, weil bei den Proben die Qualität und Quantität derjenigen Körper sehr wechseln kann, welche in Säuren löslich und durch Ammoniak nicht abfällbar sind, oder von ihm wieder aufgelöst werden.

Die Aufbewahrung der Musterflüssigkeiten, wie die Vergleichung der blauen Probeflüssigkeiten mit ihnen, muss in Gläsern geschehen, welche gleiche Form und Grösse haben, aus derselben ungefärbten Glassorte bestehen und mit gleich grosser Glasstärke an den ebenen Seitenwänden gefertigt wurden. Letztere Bedingung wird am sichersten durch ein Abschleifen erreicht. Dieses Abschleifen, welches den Preis der Gläser merklich erhöht, ist jedoch nicht unerlässlich nothwendig, wenn die Gläser sorgsam in einer guten Glashütte geblasen und geformt werden. Man gibt den Gläsern am zweckmässigsten eine oblonge Grundfläche. Die Gläser, deren ich mich bediene, fassen fast 4 Unzen Flüssigkeit und sind etwa 4 Zoll im Grundriss lang und 1 Zoll breit. Die Musterflüssigkeiten müssen gut verschlossen aufbewahrt werden.

Das Digerieren des Probierguts mit Säuren kann in jedem beliebigen passenden Gefässe, einem Glaskolben, Becherglase mit aufgelegtem Uhrglase &c. geschehen, nur darf kein Stossen und Verspritzen dabei möglich sein. Die Zeit, welche hierzu nöthig ist, kann sehr verschieden sein. Die Zersetzung eines Blicksilbers *), Abstrichs &c. mit Salpetersäure ist in kurzer Zeit beendigt; dagegen ist bei Untersuchungen von schwer zersetzbaren Schlacken, bei denen man stets Königswasser anwenden

*) Bei Blicksilber kann man nach dem Auflösen in Salpetersäure das Silber mit Kochsalz fällen, das Chlorsilber abfiltrieren, aussüssen und nun der Lösung erst Ätzammoniak zusetzen.

wird, oft eine 2—3mal 24 Stunden anhaltende Digerierwärme erforderlich. Einzelne Schlacken widerstehen der völligen Zersetzung durch Königswasser und dann ist ein vorgängiges aufschliessendes Glühen oder Schmelzen mit Pottasche oder calcinierter Soda erforderlich, ganz in der Art wie es bei der nassen Kupferprobe sub A. Pag. 195. angegeben wurde. (Das Eindampfen mit Schwefelsäure fällt hier begreiflich weg.) Auch hier ist es unschädlich, wenn etwas von der Tiegelmasse anhaftend geblieben ist.

Bei dem Abfiltrieren des zersetzten unlöslichen Rückstandes vermeidet man eine zu starke Verdünnung durch das Aussüssen, indem man dieses nicht unnöthig lange fortsetzt. Bei der weitern Behandlung mit Ätzammoniak sorgt man für einen etwas starken Überschuss desselben; auch darf man, wenn Eisenoxyd, Thonerde, Bleioxyd &c. hierbei abgefällt werden, solche nicht zu früh aus der ammoniakalischen Flüssigkeit abfiltrieren, damit durch solche möglichst alles Kupferoxyd ausgezogen werden kann.

Bei Untersuchungen von Bleiglätte kann man wohl das Auflösen in Salpetersäure umgehen. Man kann aus ihnen das Kupferoxyd sogleich mit Ätzammoniak ausziehen; jedoch muss man dann Glätte und Ammoniak bei sehr fleissigem Umrühren wenigstens 24 Stunden auf einander einwirken lassen und ausserdem muss die Glätte sehr fein aufgerieben sein.

Eine durch die Probe erhaltene ammoniakalische Lösung wird nun gut umgerührt, damit sie völlig gleichförmig sich mit dem letzten Aussüsswasser mengt, dann, ganz oder auch nur theilweise, in ein reines Probeglas gegeben und mit den in gleich geformten Gläsern befindlichen Musterflüssigkeiten verglichen. Sollte sie keiner derselben in der Intensität ihrer Färbung entsprechen, so wird die gesammte Flüssigkeit etwas mit Wasser verdünnt, bis dieses der Fall geworden ist. Hierauf wird ihr Volum in den nach Unzen graduierten Gefässen gemessen und notiert. Zur Controlle kann man nun die Verdünnung noch weiter treiben, bis die Färbung der Probe der nächst schwächer gefärbten Musterflüssigkeit entspricht und dann von neuem das vergrösserte Volum messen. Dieses könnte vielleicht noch einmal wiederholt werden, wird aber immer unsicherer.

Die Berechnung des Kupfergehalts aus der gefundenen Intensität und dem Volum bietet dann keine weitere Schwierigkeit. Wenn z. B. die bei einer Probe erhaltene Flüssigkeit etwas dunkler gefärbt ist, als die Musterflüssigkeit, welche auf 1 Unze Flüssigkeit $2\frac{1}{2}$ Loth Kupfer enthält, so wird sie deshalb mit Wasser verdünnt bis sie dieser an Farbe gleicht. Ihr Volum in dem graduierten Gefässe gemessen, betrage jetzt 4 Unzen: so ist der Kupfergehalt ($2\frac{1}{2} \cdot 4 =$) 10 Loth. Zur Controlle wird die Flüssigkeit noch weiter mit Wasser verdünnt, bis ihre Färbung der Musterflüssigkeit entspricht, welche auf 1 Unze Flüssigkeit 2 Loth Kupfer enthält. Ist dieses geschehen: so wird ihr Volum etwa 5 Unzen messen, also einen Kupfergehalt von ($2 \cdot 5 =$) 10 Loth angeben; bis etwa zu $6\frac{3}{4}$ Unzen verdünnt, wird ihre Farbe der Musterflüssigkeit entsprechen, welche auf 1 Unze $1\frac{1}{2}$ Loth Kupfer enthält, welches demnach ($1\frac{1}{2} \cdot 6\frac{3}{4} =$) $10\frac{1}{8}$ Loth Kupfer anzeigt.

Ist in einem Körper so wenig Kupfer enthalten, dass die Flüssigkeit der am schwächsten gefärbten Musterflüssigkeit an Intensität der Farbe nicht gleich kömmt, so müsste man sich durch Eindampfen bis dieses der Fall wird zu helfen suchen. Man vermeidet aber gern ein Eindampfen, einmal des Zeitverlustes wegen, dann auch, weil dadurch leicht andere Abfällungen, kohlensaure Kalkerde &c. entstehen und weil, wenn es zu lange fortgesetzt werden muss, sich leicht so viel Ammoniak verflüchtigen kann, dass ein neuer Zusatz desselben nöthig wird.

Diese Probiermethode findet bei einem steigenden Kupfergehalte des Probierguts leicht die Grenze ihrer Genauigkeit, weil bei stark kupferhaltigen und demnach stark blau gefärbten Flüssigkeiten die Beobachtungsfehler bald mehrere Lothe betragen. Sich dann durch starke Verdünnungen helfen zu wollen, liefert auch keine genauern Resultate, weil ein kleiner Beobachtungsfehler bei der Intensitätsbestimmung sich durch die grössere Anzahl der Unzen bei Berechnung des Gehaltes um so mehr vervielfältigt. Bei Gehalten dagegen von $\frac{1}{2}$ Procent dürften kaum Differenzen von 1 Loth eintreten.

Ist Nickel im Probiergute enthalten, so kann die Probe in der angegebenen Art nicht ausgeführt werden, weil durch die

Säuren der Nickelgehalt ausgezogen wird und sich dieser ebenfalls mit blauer Farbe in Ätzammoniak löst. Durch einen starken Kobalt- oder Chromgehalt könnte die Probe auch unsicher werden, indem sie den Ton der blauen Färbung schmutzig machen. Chrom steht durch ein leichtes Aufkochen der ammoniakalischen Flüssigkeit vollständig zu entfernen, nicht so Kobalt. Ein Vanadin- oder Molybdängehalt schadet nicht.

Ist nun Nickel oder viel Kobalt im Probiergute enthalten, so muss die durch Säuren gewonnene und abfiltrierte, jedoch weiter nicht verdünnte Flüssigkeit zuerst durch metallisches Eisen zersetzt werden. Was sich durch das Eisen abfällt, wird auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgesüsst und dann sammt dem Filter in etwas verdünnte Salpetersäure gebracht. Nach dem Auflösen des Kupfers wird nun diese Lösung durch Ätzammoniak übersättigt und dann wie oben verfahren. Bei grösserem Kupfergehalte wird das Verfahren der Schwedischen Kupferprobe zu der Gehaltsbestimmung benutzt.

Ob Nickel oder Kobalt vorhanden ist, davon überzeugt man sich, wenn man eine durch das gewöhnliche Probierverfahren erhaltene blaue ammoniakalische Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure etwas übersättigt, dann das Kupfer vollständig durch Eisen ausfällt, die zurückbleibende Lösung abfiltriert, nöthigenfalls etwas eindampft und nun mit Ammoniak übersättigt. Bleibt die Flüssigkeit dann ungefärbt, so ist keines der beiden Metalle vorhanden, eine blaue Färbung lässt auf Nickel, eine rothe auf Kobalt schliessen.

Andere Probiermethoden auf nassem Wege können hier als weniger zweckmässig übergangen werden.

Das galvanische Verfahren zum Probieren der Kupfererze, welches von Byers und Roberts vorgeschlagen wurde, hat sich mir nicht als praktisch brauchbar bewiesen; ebenso wenig gibt das Probierverfahren von Levol eine dokimastisch brauchbare Mothode. Nach letzterm wird eine blaue ammoniakalische Kupferauflösung bei Luftabschluss mit metallischem Kupfer behandelt, bis sie farblos geworden ist in Folge der Umänderung des Kupferoxydes in Oxydul. Hierzu gehört jedoch längere Zeit als vom Erfinder angenommen wurde. Der Gewichtsverlust des metallischen Kupfers muss dem Gehalte der Lösung an Kupfer entsprechen.

2. Dokimastische Proben auf trocknem Wege.

A. Substanzen auf Kupfer zu untersuchen, welche ausser Wasser und Kohlensäure, auch Schwefel, Schwefelsäure, Arsenik, Arseniksäure oder andere Körper enthalten, die sich durch Röstung mehr oder weniger abscheiden lassen.

Erste Operation. Möglichst vollkommene Abröstung bei steigender Hitze unter der Muffel.

Von dem richtig gewählten, gehörig getrockneten und vorgerichteten Probiergute wird zur Probe 1 Centner abgewogen; diese jedoch wenigstens doppelt gemacht. Das Abgewogene auf einem mit Kreide, Röthel oder Braunsteinpulver ausgestrichenen Röstscherben gebracht und unter der Muffel todt geröstet (vid. Pag. 98.) Die, besonders anfänglich, beim Rösten zu gebende Temperatur richtet sich nach der Beschaffenheit des Probierguts, welches dabei nicht schmelzen darf, wenn auch ein sehr schwaches Sintern gestattet werden kann; dabei ist jedoch sorgfältig zu vermeiden, dass etwas am Scherben anhaftet. Gewöhnlich passt für den Beginn der Röstung die Temperatur, welche eine schwach glühende Muffel im vorderen Theile hergibt. Je nach der Zusammensetzung des Probierguts kann man schneller oder nur langsamer mit der Hitze steigen und die Röstung in kürzerer oder längerer Zeit beendigen. Ein Zusatz von Holzkohlen-, Cokes- oder Graphitpulver ist bei reinen Schwefelungen allenfalls entbehrlich, dagegen sehr nothwendig, wenn Antimon, Arsenik, Zink &c. vorhanden sind. Ersteres wirkt zugleich mechanisch auflockernd, die letzteren beiden (Coks und Graphit) fast ausschliesslich chemisch, da gewöhnlich das Holzkohlenpulver schon einem grossen Theile nach verbrannt ist, bevor das Röstgut wieder in eine Temperatur gelangt, in welcher Kohle auf solches einwirken kann. Von Arsenik, Antimon &c. bleiben stets kleine oder grössere Mengen nach dem Rösten zurück; auch steht der Schwefel um so weniger vollständig zu entfernen, je mehr Gebirgsarten und andere Körper beigemengt sind, welche ihm einen mechanischen Schutz gewähren.

Sollen Kupfer enthaltende Vitriole auf trocknem Wege probiert werden, so hat man dieselben zunächst durch sehr vorsichtig geleitete Calcination von ihrem Wassergehalte zu befreien und beginnt dann die Röstung sogleich mit Kohlenzusatz. Eben so sind Kupfererze, welche Arseniksäure oder überhaupt Mineralsäuren enthalten, sogleich mit Kohlenstaub oder Sägespähnen zu rösten.

Wenn man durch Geruch und Gesicht bei der heissen Probe keine Dämpfe mehr wahrnehmen kann, das Probemehl eine constante gleichartige Farbe zeigt und beim Aufreiben durchaus keine Körnchen mit Metallglanz und zuletzt auch keine Kohlen- oder Graphittheilchen mehr wahrzunehmen sind, so ist die Abröstung beendigt. Es ist wohl vorgeschlagen, der Probe, wenn solche bereits etwas verröstet ist, einige (bis 10) Procente Kochsalz zuzusetzen, um die Abscheidung von Arsenik, Schwefel &c. zu beschleunigen. Es kann dieser Zusatz, wenn er den beabsichtigten Zweck auch nicht immer erfüllt, nur dann schädlich werden, wenn so viel Kochsalz zugesetzt wird, dass dadurch ein stärkeres Zusammenbacken des Probemehls und dadurch eine Behinderung des Luftzutritts entsteht.

Nur bei völlig abgerösteten Proben kann man darauf rechnen, dass alles oder möglichst alles Kupfer in Oxyd verwandelt ist und dieses muss erreicht sein, wenn das Resultat der Probe gerathen soll. Alles Kupfer, welches als Schwefelkupfer oder schwefelsaures Salz zurückbleibt, ist fast gänzlich für die Gewichtsbestimmung verloren, da es durch den späteren alkalischen Flusszusatz gar nicht oder nur höchst unvollständig zu metallischem Kupfer zerlegt werden kann.

Zweite Operation. Reducierendes Schmelzen.

Die geröstete, das Kupfer als Oxyd enthaltende Probe wird nun einem reducierenden Schmelzen unterworfen. Die Vorschriften verschiedener Probierer, in Bezug auf den bei diesem Schmelzen zu gebenden Zuschlag, weichen etwas von einander ab. Man wird im Allgemeinen mit einem Zusatze von ½ bis gleichem Gewicht Boraxglas und der 2—3fachen Gewichtsmenge (frisch bereiteten) schwarzen Flusses ausreichen, mit denen man

die geröstete Probe genau vermengt und in einen etwas geräumigen Thontiegel bringt, der nicht mehr als etwa zur Hälfte angefüllt werden darf und zu dem man gewöhnlich eine Kupfertute wählt. Man bedeckt das Gemenge mit einer starken Lage abgeknisterten Kochsalzes (auf welches man noch einen Kohlendeckel oder ein grösseres Kohlenstück legen kann, um die Probe auch noch nach Verbrauch der Kohle des schwarzen Flusses in einer Kohlenoxydgas enthaltenden, reducierenden Atmosphäre zu erhalten) und verschliesst den Tiegel oder die Tute mit einem Thondeckel, den man leicht auflutiert. Der Tiegel wird einer angehenden Weissgluth ½—1 Stunden lang ausgesetzt. Ob dieses vor dem Gebläse, in einem guten Zugofen oder selbst in einem sehr scharf heitzendem Muffelofen (in welchem Falle dann der Thondeckel wegfallen kann) geschieht, ist gleichgültig, wenn nur eine dünnflüssige Schlacke und eine vollständige Vereinigung des ausgeschiedenen Kupfers zu einem Korn erreicht wird. Nimmt man die Schmelzung im Muffelofen vor, so bedarf man mitunter einer etwas längern, als der angegebenen Zeit.

Der chemische Vorgang bei dieser Operation ist in Kürze folgender. Der Kohlegehalt des schwarzen Flusses soll das durch die Röstung gebildete Kupferoxyd zu metallischem Kupfer reducieren und das Alkali desselben mit den erdigen Bestandtheilen der Probe, wie mit den nicht bei dieser Temperatur und unter diesen Umständen gleichzeitig mit dem Kupfer sich reducierenden Metalloxyden, namentlich mit denen des Eisens, zu einer Schlacke zusammengehen, deren Leichtflüssigkeit durch Borax noch befördert wird.

Das erfolgende Kupferkorn kann mehr oder weniger frei von Eisen ausfallen, dagegen gehen alle im abgerösteten Probiergute noch vorhandenen Oxyde der Metalle, welche sich eben so leicht wie Kupferoxyd reducieren und in der angewandten Temperatur schon für sich oder durch die Legierung mit Kupfer schmelzbar sind, in das sich ausscheidende Kupfer über. In allen Fällen daher, wo das abgeröstete Probiergut noch von solchen Metallen, zu denen Blei, Wismuth, Zinn, Kobalt, Nickel, Antimon, Arsenik &c. gehören, enthält, kann kein reines Kupfer ausgebracht werden und bezeichnet man dann das erhaltene Kupfer mit dem Namen

Schwarzkupfer. Dieses Schwarzkupfer muss dann erst durch eine weitere 3te Operation von diesen fremdartigen Bestandtheilen, zu denen sich, war die Röstung nicht äusserst vollkommen, auch noch Schwefel gesellen kann, befreit werden.

Findet sich zwischen dem Kupferkorne und der Schlacke eine Kruste oder Lage von Stein (Lech), so beweist dieses unvollständige Abröstung und die Probe ist zu verwerfen.

Man hat sich bei diesem reducierenden Schmelzen sehr zu hüten, dass nicht mehr oder weniger Kupfer in den Schlacken oxydiert zurückbleibe. Der ganze Kupfergehalt wird zwar stets zu Oxydul reduciert, aber letzteres kann theilweise als solches in der Schlacke aufgelöst bleiben. Ist dieses in höherem Grade der Fall gewesen: so zeigt die Schlacke rothgefärbte Stellen und Streifen oder ist in ihrer ganzen Masse mehr oder weniger bräunlich gefärbt. Proben mit derartiger Schlacke sind als unrichtig zu verwerfen. Die Schlacke gut gerathener Proben ist schwarz gefärbt, glasig und gleichförmig. Ihre Färbung rührt von Eisenoxydul her, da sich alles im gerösteten Probiergute enthaltene Eisenoxyd beim Schmelzen zu Oxydul reduciert.

Das Vorhandensein von Eisenoxydul beugt einer Verschlackung des Kupfers am sichersten vor und scheint sie mehr und sicherer zu verhüten, als eine Änderung in dem Verhältnis des Salpeters zum Weinstein bei der Bereitung des schwarzen Flusses oder als die Anwendung einer weniger hohen und weniger lange anhaltenden Temperatur beim Schmelzen. Da häufig schon Eisenoxyd im abgerösteten Probiergute enthalten ist: so ist nicht immer ein Zusatz von oxydiertem Eisen beim Schmelzen erforderlich; um je höher jedoch der Kupfergehalt des Probiergutes steigt, um so nützlicher beweist sich ein solcher, so dass man nicht fehlt, wenn man zu jeder Probe beim Schmelzen einen Zuschlag von ½ bis gleichem Gewichte reinen Eisenoxyds oder Hammerschlags gibt.

Die Erfahrung, dass oxydiertes Eisen die Kupferverschlackung verhindert, ist mehrfach gemacht und namentlich von Wehrle*) ein Zuschlag desselben bei quarzreichen Substanzen empfohlen.

---

*) Dessen Probier- und Hüttenkunde, Bd. II, Pag. 299.

Neuerdings hat Dr. W. Fuchs*) wieder hierauf aufmerksam gemacht und ist derselbe durch seine Versuche zu dem Schlusse geführt, dass sich das Eisenoxydul mit dem Kali des schwarzen Flusses zu einer chemischen Verbindung von der Formel 2 Fe O, KO verbinden könne **) und dass, wenn man der Probe so viel Eisenoxyd zusetzt, dass sich Fe O, KO bilden könne, das Kupfer vor einer Verschlackung gesichert ist; ferner dass durch den Zusatz von Eisenoxyd der schwarze Fluss leichtflüssiger wird.

Da man seit lange weiss, dass schmelzendes kohlensaures Alkali durch Kupferoxyd zerlegt wird: so muss man wohl annehmen, dass die Eisenoxyde die Kupferoxyde aus ihrer Verbindung mit Alkali abzuscheiden vermögen, wenn diese Trennung auch vielleicht nicht ganz vollständig geschieht.

Nur wenn man es mit der Untersuchung von Substanzen zu thun hat, welche allein Schwefelungen des Eisens und des Kupfers enthalten und ausserdem keine oder nur wenig erdige Gangarten führen, kann man, vorausgesetzt dass der Kupfergehalt nicht sehr gering ist, durch Röstung und reducierendes Schmelzen ein Kupferkorn erhalten, dessen Gewicht den Gehalt dokimastisch verlässig angibt. Das gewonnene Kupferkorn muss dann aber alle Eigenschaften des reinen Kupfers haben, muss sowohl auf der Oberfläche als auf dem Bruche rein kupferroth sein und sich, ohne sich spröde und rissig zu zeigen, gut aushämmern lassen.

Dieses ist z. B. bei den Kupfer-, Spur- und Dünnsteinen der Fall, welche der Kupferhüttenprocess im Mansfeldischen liefert. ***) Es wird daselbst nach dem völligen Abrösten 1 Centner des Probierguts mit 1 Centner Pulver von grünem (blei- und arsenikfreiem) Glase und 2—2½ Centner schwarzen Fluss beschickt, die Probe mit Kochsalz bedeckt und im Windofen eingeschmolzen. Bei Kupfersteinen von 40 Procent Kupfer und darunter gebraucht

---

*) Archiv für Eisenbahnen 1843 No. 9 und daraus in Dingler's polytechn. Journal, Bd. 89, Pag. 304. oder Bergwerksfreund, Bd. VII, Pag. 23. mit der Nachschrift von Heine.

**) Über derartige Verbindungen sind nur wenige Thatsachen bis jetzt bekannt. Schaffgotsch fand, dass sich Natron mit dem Eisenoxyde nach der Formel $\dot{Na}\ddot{\overline{Fe}}$ verbinden könne. (Poggendorff's Annalen Bd. XXXXIII, Pag. 124.)

***) Heine im Bergwerksfreund, Bd. I, Pag. 22.

man einen schwarzen Fluss, der erhalten wurde durch Verpuffen von 8 Theilen Salpeter und 14 Theilen Weinstein; bei 40—50 Procent Kupfer nimmt man 8 Theile Salpeter und 16 Theile Weinstein, und wenn der Gehalt über 50 bis einige 70 Procent steigt, 8 Theile Salpeter und 20 Theile Weinstein zum schwarzen Flusse. Man legt daselbst vielen Werth auf die Befolgung dieser Verhältnisse, da man beachtet hat, dass bei zu wenig Salpeter spröde Kupferkörner fallen, bei zu viel Salpeter dagegen rothe Schlacke und dadurch ein Kupferverlust entsteht.

Für die Untersuchung armer Kupfererze sind mehrere Methoden vorgeschlagen.

Eine derselben schreibt vor, das ungeröstete Erz mit 15—20 Procent kupferfreiem Schwefelkies, falls solcher nicht etwa bereits im Erze enthalten ist, zu vermengen und die Probe mit einem Boraxzuschlage von 50—100 Procent und unter starker Kochsalzdecke im Thontiegel bei angehender Weissgluth einzuschmelzen. Durch diesen Process erhält man einen Rohsteinkönig (Kupferrohlech), in dem sich der Kupfergehalt des Probierguts als Schwefelkupfer concentriert findet. Dieser Rohsteinkönig wird nun verwogen und dann erst einer Probe auf Kupfer durch Verröstung, reducierendes Schmelzen &c. unterworfen. Hat man zu dem Concentrationsschmelzen mehrere Probiercentner eingewogen: so wird der zuletzt gefundene Kupfergehalt hiernach berechnet.

Eine Verschlackung des Kupfers wird bei diesem Concentrationsschmelzen zwar selten ganz vermieden, doch pflegt der Kupferverlust geringer zu sein, als wenn man solche arme Erze sogleich ohne Vorarbeit dem gewöhnlichen Verfahren auf trocknem Wege unterwerfen wollte, der mitunter gar kein Kupferkorn liefern würde, weil sich der geringe Kupfergehalt in den Schlacken verliert.

Nach einer zweiten Methode wird das an Kupfer ärmere Probiergut wie gewöhnlich todt geröstet; aber weil sich das ausscheidende Kupfer bei dem nachfolgenden reducierenden Schmelzen nicht gut vollständig zu einem Korn vereinigen würde, so setzt man bei diesem Schmelzen entweder etwas metallisches Blei (10—15 Procent), oder eben so viel Glätte oder eine entsprechende Menge Bleiglas zu, damit sich das Kupfer in dem bereits vorhandenen oder sich beim Schmelzen reducierenden Blei ansammeln und gut zu einem Korne vereinigen könne. Wenn das Probiergut bereits eine genügende Menge Blei enthält, so ist ein solcher bleiischer Zusatz nicht nur überflüssig, sondern weil er die weitere Behandlung des Schwarzkupfers erschwert und ihr Resultat unsicherer macht, sogar schädlich.

Manche Probierer schlagen statt des bleiischen Zusatzes einen Zusatz von arseniger Säure, Antimonoxyd oder metallischem Antimon vor. Beiderlei Zusätze erfüllen zwar den beabsichtigten Zweck und lassen das Kupfer vollständiger vereint im Schwarzkupferkönige gewinnen; aber die arsenige Säure, welche man bis zu 40 Procent dem Probiergute zuschlägt, obgleich sie grösstentheils beim Schmelzen verraucht, bleibt doch ziemlich

hartnäckig beim Gaarmachen des Schwarzkupfers zurück. Ebenso verhält sich das Antimon, von dem man etwa 10 Procent zusetzt; namentlich kann dieses beim Gaarmachen zur Entstehung von Kupferglimmer Veranlassung geben.

Wenn man durch ein vorgängiges Concentrationsschmelzen mit Schwefelkies und durch die weitere Behandlung des gewonnenen Rohsteins (Lechs) sogleich beim reducierenden Schmelzen ein Kupfer ausbringen kann, welches als rein anzunehmen steht, und so ein Gaarmachen unnöthig wird: so ist diese Methode jedem Schmelzen mit Blei, Arsenik oder Antimon enthaltenden Zusätzen vorzuziehen. Dergleichen Fälle sind aber eben nicht häufig.

Eine dritte Methode wird nach Karsten (siehe die Pag. 5. citierte Abtheilung seiner Metallurgie) in Cornwallis angewandt. Die zerkleinte und feingesiebte Erzprobe wird mit 1—1½ Schweren gewöhnlichen Glases, welches nur kein Blei oder Arsenik enthalten darf, mit 25—50 Procent Salpeter und mit 50 Procent Boraxglas gemengt, das Gemenge in einen Thontiegel gebracht, mit abgeknistertem Kochsalz bedeckt und der Tiegel, mit einem gut schliessenden Deckel versehen, einer starken Schmelzhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen und der Schwarzkupferkönig von der Schlacke abgesondert. Statt des gewöhnlichen Glases bedient man sich auch eines Zusatzes von Flussspath und Kalk. Diese Zusätze haben nur den Zweck, die dem Erze in der Probe beigemengten Gebirgsarten zu verschlacken und in Verbindung mit dem Boraxglase eine vollkommen flüssige Schlacke zu bilden, damit sich die durch den Salpeter aus dem Kupferkies &c. reducierten Kupfertheilchen niedersenken und zu einem einzigen Korne vereinigen können. Ist die Schlacke zu strengflüssig, so bleiben zu viele Kupferkörnchen zurück und solche Proben werden als misrathen angesehen, obgleich die Schlacke immer noch einmal geschmolzen werden muss, worüber später beim Gaarmachen unter b. das Nähere folgt. Bei diesem Verfahren fällt das Kupferkorn zwar ziemlich rein aus, allein es hält noch etwas Schwefel zurück, obgleich sich auch schon ein Theil Kupferoxydul verschlackt, weil die Einwirkung des Salpeters nicht ganz gleichmässig stattfinden kann.

Diese Probiermethode ist überhaupt nur da anwendbar, wo sich das Kupfer als Schwefelung im Erze befindet, da alles Kupfer, welches als Kupferoxyd, frei oder an Säuren gebunden, vorhanden ist, in die Schlacke geführt werden würde.

In allen Fällen, wenn durch das reducierende Schmelzen ein Kupfer gewonnen wird, welches nicht die physikalischen Eigenschaften des reinen Kupfers zeigt, muss dasselbe, jetzt Schwarzkupfer genannt, noch einer

dritten Operation, dem Gaarmachen,

unterworfen werden, durch welches man die fremden Bestandtheile abzuscheiden bezweckt. Das Kupfer wird zu diesem

= 20 Pfund wird als Blei angesehen. Nun hatten bei der Probe mit reinem Kupfer 225 Pfund Blei 15 Pfund Kupfer verschlackt; diese 20 Pfund Blei, nimmt man daher an, haben noch $\frac{20 \cdot 15}{225}$ = 1,33 = 1⅓ Pfund Kupfer verschlackt. Der anzugebende Kupfergehalt beträgt demnach 40 + 15 + 1⅓ = 56⅓ Pfund.

Ist das Schwarzkupfer so sehr mit Blei verunreinigt, dass man beim Gaarmachen auf die angegebene Art von ihm kein Kupfer zurückbehalten würde: so setzt man ihm ein gleiches Gewicht reines Kupfer hinzu und treibt gleichzeitig auf der zweiten Capelle das doppelte Gewicht reinen Kupfers ab. z. B. das Schwarzkupfer wiege 75 Pfund, so setzt man ihm 75 Pfund Kupfer zu und treibt es mit $2 \cdot 75 \cdot 3$ = 450 Pfund Blei ab. Auf der controllierenden Capelle treibt man dann $75 \cdot 2$ = 150 Pfund Kupfer mit 450 Pfund Blei ab. Die Berechnung geschieht wie oben, nur rechnet man zuletzt die zugesetzten 75 Pfund Kupfer zurück. Bricht man an der zuzusetzenden Bleimenge ab, so muss dieses bei der Probe und der Controlle auf gleiche Art geschehen.

B. Substanzen auf Kupfer zu untersuchen, welche ausser Kohlensäure und Wasser keine durch Röstung zu entfernenden Bestandtheile enthalten.

Es gehören hierher Malachit, Kupferlasur, okrige Kupfererze, welche das Kupfer als Oxyd enthalten &c. und manche Hüttenprodukte, Gaarschlacke, Kupferschlacke, Kupferasche, Gekrätz &c.

Bei den Substanzen dieser zweiten Klasse fällt die erste Operation der ersten Klasse, das Rösten, weg. Sie werden sogleich einem reducierenden Schmelzen unterworfen. Mitunter setzt man dem schwarzen Flusse wohl noch einige Pfunde Kohlenstaub oder eine kleine Menge Weinstein hinzu. Kann das ausgebrachte Kupfer nicht für rein angenommen werden: so muss man ein Gaarmachen mit ihm vornehmen. Für beide Operationen gilt übrigens ganz das bereits Angeführte.

C. Legierungen auf Kupfer zu untersuchen.

Nur sehr wenige Legierungen lassen sich einem Gaarmachen unterwerfen. Für die durch den Kupferhüttenprocess erzeugten Schwarzkupfer wird alles beobachtet, was für das Gaarmachen der beim reducierenden Schmelzen gefallenen Körner gesagt wurde. Will man auf der Capelle gaar machen, so wiegt man einen, seltener 2 Centner zu der Probe ab. Kupferhaltige Bleie werden auf der Capelle gaar gemacht. Auf die eine Ca-

pelle setzt man 2 Centner des Kupfer haltenden Bleies und ½ Centner reines Kupfer, auf die andere 2 Centner reines Blei und ½ Centner reines Kupfer und treibt beides zugleich heiss ab. Man habe nun z. B. von der ersten Capelle 27 Pfund Kupfer zurück erhalten und von der zweiten 36 Pfund, so waren in den 2 Centnern des Probierguts 36—27 = 9 Pfund oder 4½ Procent Kupfer enthalten.

Heine gibt (Bergwerksfreund, Bd. I, Pag. 134.) für die Untersuchung der Mansfelder Schwarzkupfer, welche selten mehr fremde Bestandtheile enthalten als 4—7 Procent Eisen, etwas Schwefel und nur Spuren von Zink, Kobalt, Nickel, Blei und Phosphor (die ganze Menge der zuletzt genannten Körper beträgt gewöhnlich nicht über 1 Procent) folgende Vorschrift.

Man wiege sich ½ oder 1 Probiercentner des in Feilspähne zertheilten Schwarzkupfers und zwar zur Controlle doppelt ein, bringe dieselben zunächst bei gelinder, dann bei verstärkter Hitze und nach mehrfachem Aufreiben so oft unter die Muffel, bis das Kupfer ganz schwarz, in Oxyd verwandelt erscheint und durch das Pistill keine Körner mehr gefühlt werden können. Hierauf beschicke man die geröstete Probe mit 2 und resp. 3 Centner schwarzen Flusses und 1—1½ Centner blei- und arsenikfreien Glases, bringe die Beschickung in Kupfertuten, bedecke sie mit Kochsalz und schmelze sie im Windofen ein. Der schwarze Fluss muss für diese Proben aus mindestens 20 Theilen Weinstein auf 8 Theile Salpeter bestehen, weil bei geringerer Menge Weinstein sonst gewöhnlich rothe Schlacke erfolgt. Sollte dieses doch stattfinden, so schlage man 6 bis 8 Probierpfunde Kohlenstaub der Beschickung zu. Heine erhielt auf diese Art ein Kupfer, welches völlig als Gaarkupfer anzunehmen war.

Diese Vorschrift möchte für ähnliche Schwarzkupfer Nachahmung verdienen, weil sie das stets unvollkommene Gaarmachen zu umgehen erlaubt; besonders wenn man beim Einschmelzen der gerösteten Probe aus dem oben erörterten Grunde etwas reines Eisenoxyd oder Eisenhammerschlag beim Einschmelzen zusetzt, um sicherer die Entstehung von rothen, Verluste anzeigenden Schlacken zu vermeiden.

Die gebräuchlichsten Kupferlegierungen, Messing, Argentan,

Kanonenmetall &c. lassen sich auf trocknem Wege nicht auf verlässige Art dokimastisch untersuchen. Argentan schon deshalb nicht, weil Nickel gar nicht würde entfernt werden können; die übrigen nicht, weil Zink und Zinn so schwer schmelzende Oxyde geben, dass diese beim Gaarmachen nicht gehörig zu entfernen stehen.

Über die Legierungen des Kupfers mit Silber, Gold und Platin ist bereits bei diesen Metallen die Rede gewesen; der Kupfergehalt in ihnen kann durch die Differenz bestimmt werden.

Bei allen dokimastischen Kupferproben auf trocknem Wege steht das im Probiergute enthaltene Silber oder güldische Silber nicht zu entfernen, und es hat sich solches meist ziemlich vollständig in dem ausgebrachten Kupfer angesammelt. Diese Kupferproben geben überall gar keine Kenntnis, ob Silber oder Gold vorhanden ist oder nicht; deshalb muss der Gehalt des Probierguts an diesen Metallen durch eine besondere Probe auf solche aufgesucht und ermittelt werden. Ist er gefunden und beträchtlich genug, so wird er von dem Gewichte des Kupfers in Abrechnung gebracht.

Die Probiermethoden auf trocknem Wege werden um so unzuverlässiger und unanwendbarer, je mehr der Kupfergehalt des Probiergutes fällt und sehr arme Substanzen lassen sich gar nicht mehr auf trocknem Wege untersuchen.

VI. Proben auf Blei.

Man kennt keine Methode, den ganzen Bleigehalt eines Erzes, Hüttenprodukts, Abfalls, Kunstprodukts &c. durch eine dokimastische Probe völlig abzuscheiden und mit Schärfe zu bestimmen. Die besten Probiermethoden auf trocknem Wege geben den Bleigehalt schwankend und stets zu niedrig an und zwar in der Art, dass die Gewichtszahl des gefundenen Resultats um $^{6}/_{100}$ bis $^{12}/_{100}$ meist um $^{10}/_{100}$ oder mehr zu erhöhen ist, um dem wirklichen Gehalte möglichst nahe zu kommen. Wenn z. B. eine gerathene und bei Wiederholung übereinstimmende Blei-

probe 40 oder 50 Procent Blei in einem Probiergute finden liess, so wird der wahre Bleigehalt desselben meist 44 oder 55 Procent oder mehr betragen. Je ärmer das Probiergut ist, um so mehr scheint verhältnismässig dieser Bleiverlust zu steigen. Da es jedoch an einem sicheren Anhalten für dieses Minderausbringen bei den einzelnen Proben fehlt: so wird bei allen für Bergbau und Hüttenbetrieb bestimmten Proben nie eine Zurechnung gemacht und der Bleigehalt, gewöhnlich nur bis auf volle Procente ausgewogen, genau so angegeben, wie er gefunden wurde.

Trotz dieser Ungenauigkeit sind die bessern Methoden in den bei weiten meisten Fällen doch genügend, den Werth eines Erzes &c. zu bestimmen oder den Hüttenbetrieb zu controllieren, da das Resultat der Proben sich annähernd gleich bleibt.

Mit theilweiser Hülfe des nassen Weges lässt sich mitunter ein etwas genaueres Resultat erreichen oder wird noch eine Probe auf Blei möglich, wenn der rein trockne Weg aufhört, auch nur annähernd verlässig zu sein. Eine dokimastische Probe ganz auf nassem Wege, so etwa, wie wir solche für Kupfer kennen, ist bis jetzt noch nicht aufgefunden.

Die bleihaltigen, berg- und hüttenmännisch interessierenden Substanzen lassen sich in Bezug auf die zu wählende Probiermethode im Allgemeinen in 3 Abtheilungen bringen.

1. Erze und Hüttenprodukte &c., welche das Blei mit Schwefel (oder Selen) verbunden enthalten.

In den meisten alten und ältern, auch noch in wenigen neuern Probierbüchern findet man für Erze dieser Art eine Röstung als Vorarbeit, besonders in dem Falle vorgeschrieben, wenn viel Schwefelkies und Zinkblende darin enthalten sind. Reiner Bleiglanz lässt sich nun zwar, wird er auf eine unter der Muffel scharf erhitzte Capelle oder einen Scherben gebracht, durch Hitze und Luft vollständig vom Schwefel befreien, indem dabei das gleichzeitig sich erzeugende Bleioxyd in die Capelle zieht oder Kieselsäure aus dem Scherben auflösend mit dieser und den übrigen Erden des Scherbens zusammenschmilzt. Allein bei einer so niedrigen Temperatur, dass Bleioxyd nicht schmilzt, ist eine völlige Entfernung des Schwefels nicht möglich. Da

nun ein Schmelzen der Probe beim Rösten durchaus vermieden werden muss, so wird ein sehr grosser Theil des Schwefelgehalts zum Theil in Schwefelsäure mit dem Bleioxyde in Verbindung nach der Röstung zurückbleiben. Es muss also bei der weiteren Behandlung einer vorsichtig und möglichst gut abgerösteten Probe immer noch auf die Abscheidung des Schwefels Rücksicht genommen werden. Der Zweck der Röstung wird demnach nicht erreicht. Ausserdem ist nun ein Bleiverlust durch Verflüchtigung von Blei und Bleioxyd bei der Röstung unvermeidlich, wozu noch kömmt, dass bei dieser Arbeit Zeit und Mühe unnöthiger Weise in Anspruch genommen werden. Werden von derselben Erzsorte verschiedene Proben angestellt, indem bei einigen Proben das Erz vorher verröstet wird, bei anderen nicht, so liefern die gerösteten leichtere Bleikönige, lassen also das Erz ärmer erscheinen, als es wirklich ist.

Da Arsenik und Antimon durch Röstung doch nicht völlig zu entfernen stehen: so ist auch bei ihrem Vorhandensein im Probiergute eine Röstung wenig angemessen und es muss demnach das Rösten als Vorbereitung zur Bleiprobe ganz vermieden werden.

Es sind nun besonders zwei Methoden in Anwendung, Substanzen, welche das Blei in geschwefeltem Zustande enthalten, auf Blei zu probieren.

A. Schmelzen mit kohlensaurem Kali.

Von dem sehr fein geriebenen Probiergute wird 1 Centner abgewogen, mit dem 3—4fachen Gewichte gereinigter, trockner und fein gepulverter Pottasche vermengt und in einem kleinen Thontiegel mit einer fast $1/4$ Zoll hohen Lage abgeknisterten Kochsalzes bedeckt. Die so vorgerichteten Proben werden in die völlig gehitzte Muffel eines grossen scharf ziehenden Probierofens gestellt. Bei mit abgeäthmeten Kohlen dicht zugelegtem Muffelloche bleiben sie in der höchsten Temperatur des Ofens, bis sie in dünnen Fluss gekommen sind. Die Zugöffnungen werden sodann sämmtlich geschlossen und die Muffel geöffnet, bis die Temperatur so weit herabgesunken ist, dass die Tiegel braunroth aussehen und der Blei haltende Dampf über ihnen sich sehr ver-

mindert hat oder verschwunden ist. In dieser Hitze werden die Tiegel, deren Inhalt jedoch stets dünnflüssig bleiben muss, je nach der Schmelzbarkeit der Bleimengungen des Probierguts und dem Zuge des Ofens längere oder kürzere Zeit (10—25, gewöhnlich 20 Minuten) gehalten. Man hat diese Periode, während der man kühler gehen lässt, das Abdampfen der Proben genannt.

Der Ofen wird nun wieder auf seine anfängliche Temperatur gebracht, indem die Zugöffnungen ganz geöffnet und die Muffel geschlossen wird. 10—15 Minuten dieses Heissthuns reichen in den meisten Fällen hin; nur arme Erze &c., welche dabei eine beträchtliche Menge von Arsenik oder von Schwefelungen des Eisens, Zink und Kupfers enthalten, lässt man wohl 5—10 Minuten länger heiss gehen.

Hat man viele Proben anzufertigen, so ist es gerathen diejenigen, welche grössere Mengen fremder Schwefelungen enthalten oder durch ihren Erdengehalt strengflüssiger sind, in den heisseren hinteren Theil der Muffel zu bringen, die sehr bleireichen und sonst leicht schmelzenden dagegen vorn in die Muffel zu setzen, da letztere hier genügend heiss gehen und mehr von der Luft als die tiefer stehenden Proben getroffen werden.

Die erkalteten Tiegel werden zerschlagen, die gewonnenen Bleikönige von jeder etwa anhaftenden Schlacke oder Tiegelmasse gereinigt und, war die Probe sonst gerathen, ihr Gewicht bestimmt.

Bei einer gut gerathenen Probe ist das Blei zu einem Korne zusammengeschmolzen, verhält sich gegen Hammer und Messer wie reines Blei und besitzt auch dessen Farbe. Zeigen die Schlacken an ihrer Ablösungsfläche vom Metallkorne bleigraue, metallisch glänzende Stellen: so pflegt sich auch gleichzeitig um das Korn eine dünne Lage nicht völlig zersetzten glänzenden Schwefel- oder Unterschwefelbleies gelegt zu haben, die, wenn diese Erscheinung in hohem Grade eintritt, sich in feinen Schüppchen abreiben oder wegnehmen lässt. Das Bleikorn selbst zeigt dann auf der Oberfläche einen starken Metallglanz, der nicht die reine Bleifarbe, sondern einen dunkelern schwärzlichen Ton hat. Proben dieser Art sind zu verwerfen, sie haben nicht lange genug abgedampft oder sind dabei zu kalt geworden; sie geben den

Bleigehalt zu niedrig an und zwar oft sehr bedeutend. Bei Proben, welche in der letzten Schmelzhitze zu lange im Ofen gestanden haben, findet sich auch wohl ein sehr blankes Bleikorn; hier fehlt aber die Lage von unzersetztem Schwefelblei und die glänzenden Stellen an der das Korn umgebenden Oberfläche der Schlacken. Währt die Einwirkung der Hitze und der Luft zu lange: so kann, ausser Verlust durch Bleiverflüchtigung, eine Oxydation des bereits schon ausgeschiedenen Bleies möglich werden, wobei das entstandene Oxyd sich in den Schlacken auflöst. Bei gerathenen Proben pflegt das Bleikorn ein, wenn auch nicht mattes, doch auch nicht stark glänzendes Ansehen zu haben. Die Schlacke muss völlig gleichartig sein und sich gleichmässig gegen den Boden des Tiegels hin gesenkt haben, so dass sie nicht in starker Lage an den obern Seitenwänden des Tiegels anklebt; sie beweist hierdurch, dass sie in gehörigem Flusse gewesen ist. Sie muss das Bleikorn in (etwa $1/4$ Zoll dicker) starker Lage überdeckt haben. Die Kochsalzdecke oder eine jetzt entstandene weisse, Kochsalz und kohlensaures Kali enthaltende Schlacke überlagert in noch stärkerer Schicht die eigentliche dunkelgefärbte, die fremden Metalloxyde enthaltende Schlacke. Probe und Gegenprobe müssen ausserdem gleichen Gehalt angeben.

Die Theorie dieser Bleiprobe, welche, so weit ich weiss, zuerst am Harze ausgeübt wurde, mag aus Folgendem erhellen.

Wird völlig reiner Bleiglanz mit dem 3—4fachen seines Gewichts guter trockner Pottasche genau vermengt, in eine thönerne Retorte gebracht und diese in die Muffel des Probierofens so eingesetzt, dass ihr Hals aus dem Muffelloche vorragt, während mit der Halsmündung ein Glasrohr genau verbunden ist, welches in einen Vorstoss geht, aus dem es durch ein zweites Rohr weiter geleitet wird: so bemerkt man, dass sich anfänglich nur etwas Wasser in dem Vorstosse ansammelt, von dem stets vorhandenen geringen Feuchtigkeitsgehalte der Pottasche herrührend; später, bei eintretender Rothgluth in der Retorte, entwickelt sich ein Gas, welches sich bei näherer Untersuchung als reines Kohlensäuregas, namentlich frei von schwefliger Säure, zeigt. (Prüfungsmittel: Mangel des Geruchs, Durchleiten des Gases durch eine mit etwas Schwefelsäure roth gemachte Auflösung von mangansaurem Kali, durch Kalk- und Barytwasser und durch eine Auflösung von Ätzkali und weitere Untersuchung der gewonnenen Salzlösung). Die Gasentwicklung wird bei stärkerer Rothgluth heftiger, ohne abweichend zusammengesetzte Gase zu liefern, hört aber nach einiger Zeit wieder auf. Man kann, um der

völligen Zersetzung sicher zu sein, die Retorte 1 Stunde lang in stärkester Rothgluth halten. Nach dem Erkalten und Zerschlagen derselben findet sich im Halse der Retorte etwas reines und kohlensaures Bleioxyd abgelagert, dann ein reiner Bleikönig auf dem Boden und über demselben eine braune Schlacke, frei von kleinen Bleikörnern. Sie besteht dem bei weiten grössten Theile nach aus Schwefelkalium und noch unzersetzter Pottasche, dann aus etwas kieselsaurem Kali, von aus der Retorte aufgenommener Kieselerde herrührend. Wird diese Schlacke mit Wasser behandelt, bis sich nichts mehr auflöst: so kann man in der Lösung leicht die eben genannten Stoffe nachweisen. Die Auflösung ist farblos und scheidet mit Säuren übersättigt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff keinen Schwefel ab. Bei der Behandlung der Schlacke mit Wasser bleibt in schwarzen Flocken Schwefelblei zurück, dessen äussere Beschaffenheit schon zeigt, dass es nicht unzersetzter Bleiglanz, sondern aus einer chemischen Verbindung abgeschiedenes Schwefelblei ist.

Wird die braune Schlacke aus der Retorte in unbedeckte kleine Tiegel gefüllt und unter die heisse Muffel des Probierofens zurückgebracht und geschmolzen: so hat sich nach einiger Zeit, die Schlacke mag mit einer Kochsalzdecke versehen gewesen sein oder nicht, am Boden der Tiegel von neuem ein Bleikorn ausgeschieden und die braune Schlacke zeigt sich nun entfärbt. Nimmt man die Tiegel zu früh wieder aus dem Ofen: so ist nur die obere Lage der Schlacke entfärbt und die untere tiefer liegende noch völlig unverändert. Die entfärbte Schlacke besteht ausser aus kohlensaurem Kali aus schwefelsaurem Kali und enthält keine Spur Schwefelkalium mehr.

Bei der oben beschriebenen Bleiprobe geht nun anfänglich der Process wie in der Retorte vor sich, d. h. das Kali des kohlensauren Kalis verwandelt sich in Kalium, indem es seinen Sauerstoff an den Schwefel des Bleiglanzes abgibt und damit Schwefelsäure bildet; das frei gewordene Kalium entzieht nun einem anderen Theile Bleiglanz Schwefel, indem sich Schwefelkalium bildet. Der Bleiglanz würde nun auf diese doppelte Art bald seinen ganzen Schwefelgehalt verlieren, wenn sich nicht eine Verbindung, ein Schwefelsalz, von Schwefelkalium mit Schwefelblei bildete, welches aller ferneren Einwirkung des kohlensauren Kalis widersteht. Die Kohlensäure des so zur Zersetzung kommenden kohlensauren Kalis entweicht mit der durch die gebildete Schwefelsäure entwickelten Kohlensäure gemeinschaftlich, sie verursacht ein Aufblähen der Masse, wodurch auch bereits ausgeschiedene Bleikügelchen mit gehoben werden und vielleicht mit etwas Schlacke an den oberen Tiegelwänden haften bleiben könnten. Sie würden hier oxydieren und gelbe

Flecke veranlassen. Bleiverluste auf diese oder ähnliche Art zu verhüten, ist die Kochsalzdecke bestimmt, welche gewissermaassen zum Abspühlen der Tiegelwände dient.

Der atmosphärische Sauerstoff wird nun durch die Kochsalzdecke bei den offenen Tiegeln nicht völlig abgeschlossen und er verwandelt das Schwefelkalium in schwefelsaures Kali, wirkt auch oxydierend auf das von jenem aufgenommene Schwefelblei ein. Schwefelblei wird nun von gebildetem Bleioxyd leicht zersetzt, indem sich der Bleigehalt beider metallisch ausscheidet. Ausserdem kann das Schwefelblei, nach Zerstörung des Schwefelkaliums, wieder durch noch vorhandene überschüssige Pottasche zersetzt werden. Auf diese Art scheidet sich dann der durch das Schwefelkalium gebundene Bleigehalt ab.

Das Minderausbringen der Bleiprobe gegen den wahren Bleigehalt ist demnach wohl grösstentheils dem Verluste durch Verflüchtigung von Blei zuzuschreiben.

Es wurde oben vorgeschrieben, den Bleiproben anfänglich starke Hitze zu geben. Diese soll dazu dienen, die Stoffe in Fluss zu bringen und die Zersetzung einzuleiten. Letztere würde nun auch ferner vor sich gehen, wenn man die Temperatur hoch hielte; aber man mässigt später deshalb die Hitze so sehr als möglich, um keinen unnöthigen Bleiverlust durch Verflüchtigung zu haben. Man öffnet bei dem Abdampfen die Muffel, wodurch dann auch die Luft vollständiger Zutrittt erlangt. Gegen das Ende des Processes muss die Temperatur wieder erhöhet werden, damit in einer dünnflüssigen Schlacke das Blei sich vollständig zu einem Korne sammeln kann.

Es geht aus mehreren Thatsachen hervor, dass das Schwefelkalium, welches sich bei den Bleiproben bildet, das erste Schwefelkalium (S K) ist. Es ist von dieser Schwefelungsstuffe ans anderen Beispielen bekannt, dass sie Schwefelsalze bilde, sie löst sich farblos im Wasser auf und lässt bei Übersättigung mit Säuren keinen Schwefel fallen. Höhere Schwefelungsstuffen des Kaliums geben Schwefel an Metalle ab, wenn sie mit ihnen geschmolzen werden.

Vollständige Zersetzung angenommen, erfordern 4 Aequivalente Bleiglanz (P S) hierzu 4 Aeq. kohlensaures Kali ($\dot{K}\ddot{C}$); es würden sich dabei 3 Aeq. Schwefelkalium (K S) und 1 Aeq. schwefelsaures Kali ($\dot{K}\dddot{S}$) bilden, während 4 Aeq. Blei (Pl) und 4 Aeq. Kohlensäure ($\ddot{C}$) frei werden. Da nun das Aequivalent des Bleiglanzes = 1495 ist und das des kohlensauren

Kalis = 886, so sind zur Zersetzung von 100 Theilen Bleiglanz 57,9 Theile kohlensaures Kali erforderlich.

Wird Kieselerde mit einer überschüssigen Menge kohlensauren Kalis geschmolzen und das Gewicht der entwichenen Kohlensäure bestimmt: so findet sich daraus, dass sich der Sauerstoff des Kalis, welches sich mit der Kieselerde verbunden hat, zu dem der Kieselsäure wie 1 : 2 verhält. Danach sind auf 2 Aeq. Kieselerde 3 Aeq. kohlensaures Kali zur Sättigung erforderlich oder, da das Aeq. der Kieselerde = 557 ist: 100 Theile Kieselerde verlangen zu ihrer Sättigung 225 Theile kohlensaures Kali.

100 Theile Bleiglanz und 100 Theile Kieselerde würden also zusammen nur 283 Theile reines kohlensaures Kali verlangen; da nun bei der Bleiprobe auf 100 Theile Probiergut 3—400 Theile Pottasche genommen werden: so ist hieraus ersichtlich, dass diese Menge überflüssig zur Zersetzung genügt, wenn man auch darauf rechnet, dass ein Theil der Pottasche durch fremde im Probiergute enthaltene Schwefelungen, so wie durch die Verschlackung mit den Tiegelwänden in Anspruch genommen wird und die Pottasche nie rein ist und auch stets mehrere Procente Wasser enthält.

Eine ziemlich häufig angewandte Modification dieser Probiermethode besteht darin, statt der Pottasche eine gleiche Menge schwarzen Fluss anzuwenden, oder auch der Pottasche einige Procente Kohlenstaub einzumengen, oder sie theilweise durch rohen Weinstein zu ersetzen. Der Erfolg der Proben bleibt hierdurch ungeändert. Der chemische Vorgang während der Operation ist dadurch modificiert, dass auch die Kohle des schwarzen Flusses auf das Kali einwirkt und solches theilweise in Kalium umändert; das hierdurch frei gewordene Kalium wirkt nun wie früher auf den Bleiglanz ein. Dieser wird hierdurch, ohne dass die Luft einwirkt, vollständiger, als durch Pottasche allein zerlegt, weshalb man wohl die Schmelzung bei bedeckten Tiegeln im Windofen vornimmt. Da sich aber auch hierbei Schwefelkalium bildet und dieses Schwefelblei auflöst, so ist es zur möglichst vollständigen Abscheidung des Bleies gerathener, die Schmelzung in offenen Tiegeln unter der Muffel vorzunehmen, um den Sauerstoff der Luft gleichzeitig mit auf die Proben einwirken zu lassen.

Bei diesen Probiermethoden die Pottasche durch calcinierte Soda zu ersetzen ist nicht anzurathen. Viele zu diesem Zweck angestellte Versuche haben mir bewiesen, dass durch Soda die

Entschwefelung des Bleiglanzes schwieriger und unvollständiger, als durch Pottasche vor sich geht. *)

B. Schmelzen bei Zusatz von metallischem Eisen mit Pottasche, Soda oder schwarzem Fluss.

Ein Centner des fein aufgeriebenen Probierguts wird mit 3—4 Centnern Pottasche, Soda oder, was am allgemeinsten in Anwendung ist, mit eben so viel schwarzem Fluss genau vermengt. In die Mengung wird nun aber noch ein Stückchen starker Eisendraht, 30—50 Probierpfunde schwer, eingesteckt und solche darauf mit einer starken Lage abgeknisterten Kochsalzes bedeckt. Die Schmelzung geschieht ebenfalls in Thontiegeln. Man kann solche nun bei offenen Tiegeln unter der Muffel vornehmen oder man versieht die Tiegel, denen man hin und wieder wohl eine bauchige Form gibt, mit einem Thondeckel und schmilzt im Tiegelofen. Eine $\frac{3}{4}$—$\frac{5}{4}$stündige sehr scharfe Rothglühhitze reicht in beiden Fällen aus und ein Luftzutritt zu den Proben ist keinesweges erforderlich.

Diese Probiermethode beruhet darauf, dass Bleiglanz beim Schmelzen mit metallischem Eisen an dieses seinen ganzen Schwefelgehalt abgibt, indem sich metallisches Blei bildet und ein Gemenge verschiedener Schwefelungsstuffen des Eisens ($\acute{\text{Fe}}$ und $\not{\text{F}}\text{e}$) sich erzeugt. 100 Theile Bleiglanz (welche 13,45 Schwefel und 86,55 Blei enthalten) verlangen zu ihrer vollständigen Zersetzung unter der Voraussetzung, dass sich nur die Eisenschwefelnng $\acute{\text{Fe}}$, (welche in 100 Theilen aus 37,23 Schwefel und 62,77 Eisen besteht) bilde, 22,67 Theile metallisches Eisen. Der angegebene Eisenzusatz bleibt daher völlig genügend, wenn man auch darauf rechnet, dass ein Theil des Eisens durch fremde im Probiergute enthaltene Körper, namentlich durch Schwefelkies, Arsenik, Schwefelantimon &c. in Anspruch genommen wird.

---

*) Wenn man statt reiner Pottasche bei den Bleiproben Cyankalium anwendet, so erhält man unter gewissen Umständen dasselbe Resultat wie mit Pottasche. Diese Probiermethode bietet jedoch keine wesentlichen Vorzüge, obgleich sie eine niedrige und weniger lange anhaltende Temperatur verlangt. Aus diesem Grunde habe ich diese Versuche bei dem hohen Preise des Cyankaliums wieder aufgegeben.

Blei legiert sich bei dieser Probe, wird dieselbe keiner unnöthig starken Hitze ausgesetzt, zwar nicht mit dem Eisen, aber man darf das Eisen nicht als Feilspähne anwenden, da man sich sonst der Gefahr einer mechanischen Verunreinigung des Bleikorns durch fein vertheiltes Eisen aussetzen würde, oder auch weil kleine Bleikörnchen in dem durch zu starken Zusatz von fein vertheiltem Eisen strengflüssiger gewordenen Steine (Schwefeleisen &c.) zurückgehalten werden könnten. Was bei der Anwendung von Eisendraht durch die Probe nicht von Eisen verbraucht ist, findet sich als zusammenhängendes Stück wieder.

Das kohlensaure Alkali der Pottasche, Soda oder des schwarzen Flusses, obgleich es hier vorzugsweise nur der Schlackenbildung wegen in Anwendung gebracht wird, erleichtert nun auch die Zersetzung des Bleiglanzes, indem es auf ihn noch auf die bereits erörterte Art zersetzend einwirkt. Das hierdurch erzeugte Schwefelkalium (oder Schwefelnatrium) braucht jedoch nicht durch den atmosphärischen Sauerstoff zerlegt zu werden, damit es das von ihm aufgelöste Schwefelblei wieder abgibt, da auch dieses Schwefelblei durch das Eisen zerlegt wird. Deshalb kann diese Bleiprobe auch in mit Deckeln geschlossenen Tiegeln im Tiegelofen angestellt werden, da den sich anfänglich entwickelnden Gasarten leicht durch das leichte Lutum des Deckels ein Abzug bleibt.

Bei Anwendung von schwarzem Flusse wirkt die Kohle desselben ebenfalls auf die bereits oben angegebene Art; das frei gewordene Kalium kann aber leicht Veranlassung werden, dass das durch die Probe gewonnene Blei etwas Kalium haltend ausfällt.

Die Probe ist als gerathen anzusehen, wenn Probe und Gegenprobe stimmen, das Blei zu einem Korne zusammengeflossen ist und weder in dem das Bleikorn umgebenden Steine (Schwefeleisen und ausserdem sonst im Probiergute enthalten gewesene und nicht zersetzte Schwefelungen oder Arsenikverbindungen) noch am zurückgebliebenen Eisendrahte, was bei zu geringer oder zu kurzer Hitze wohl der Fall ist, kleine Bleikügelchen haften, auch ausserdem die Schlacke zeigt, dass sie in genügend dünnem Flusse gewesen ist.

Eine jedoch nicht zu empfehlende Modification dieser Probiermethode besteht darin, statt des metallischen Eisens oxydiertes Eisen, etwa Eisenhammmerschlag, zuzusetzen. Hierbei wird dann stets schwarzer Fluss als Zuschlag gewählt. Die Kohle desselben reduciert das oxydierte Eisen, worauf dieses wie früher einwirkt. Diese Modification trifft jedoch einmal was gegen die Anwendung von Eisenfeilspähnen gesagt wurde, dann kann sie noch, wird zu wenig Hammerschlag zugesetzt, dadurch Irrungen veranlassen, dass bei abgehaltenem Luftzutritt nicht alles Schwefelblei zersetzt ist.

Eine andere Modification dieser Methode ist von Berthier empfohlen und wurde, so weit ich hörte, schon früher in Schottland bei sehr reichen und vorzugsweise Kalk als Beimengung führenden Erzen ausgeübt. Sie besteht darin, dass das Probiergut mit schwarzem Fluss oder mit Soda vermengt und dann in kleinen Tiegeln, welche aus Schmiedeeisen oder Gusseisen angefertigt und vorher schon glühend gemacht sind, eingeschmolzen wird. Nachdem die Probe geschmolzen ist, wird sie in einen Inguss ausgegossen, so dass in einem Tiegel viele Proben hinter einander gemacht werden können, ohne dass man ihn kalt werden lässt. Hat er sich nach einiger Zeit mit einer Lage Hammerschlag überzogen, welche sich ablösen und die Schlacken schwerflüssig machen würde, so taucht man den Tiegel während er noch rothglühet ins Wasser, worauf sich dann durch leichte Hammerschläge die oxydierte Lage wegschaffen lässt. Ausserdem scheuert man nun den Tiegel mit Sand aus. Die erkaltete Probe wird aus dem Ingusse genommen und das Bleikorn ausgeschlackt; die Schlacke muss jedoch im Mörser zerstossen werden, um die kleinen Bleikörnchen, welche sie enthalten könnte, noch zu gewinnen.

Bei allen Proben auf Blei muss noch im Probiergute ein etwaiger Gehalt an Silber oder güldischem Silber durch eine Probe auf diese Metalle gesucht und wenn sich dieser beträchtlich zeigt, vom bereits ermittelten Bleigehalte abgezogen werden. Gewöhnlich aber ist dieser Silbergehalt weit geringer, als die den Bleiproben anhaftende Unsicherheit und kann also vernachlässigt werden.

Wenn man nun nach den beiden sub A. und B. angegebenen Methoden dasselbe Erz &c. probiert, so ist bei gut gerathenen Proben in beiden Fällen der gefundene Gehalt im Allgemeinen übereinstimmend derselbe; nur das Vorhandensein fremder Körper kann, wie später näher angeführt werden soll, hiervon einige Ausnahmen begründen.

Erstere Methode setzt namentlich bei Anwendung von Pottasche im Allgemeinen eine grössere Übung und Aufmerksamkeit des Probierers voraus und es ist auch, wenn man ohne vergeblichen Vorversuch sogleich und ohne nöthige Wiederholung der Probe den richtigen Gehalt finden will, eine allgemeine Kenntnis von den Nebenbestandtheilen des Probierguts, so

weit sie z. B. durch mineralogische Hülfsmittel zu erreichen ist, erforderlich. Zum Gelingen der Proben nach dieser Methode ist es unumgänglich erforderlich, dass das Abdampfen der Proben zu rechter Zeit und in dem gehörigen Grade vorgenommen und wieder unterbrochen werde. Bei der zweiten Methode ist die Wartung des Feuers, man mag im Muffel- oder Tiegelofen arbeiten, weit einfacher und es ist ein Misrathen der Proben, selbst bei völliger Unkenntnis der Nebenbestandtheile des Probierguts, weit seltener, so dass, wenn man lediglich dem Principe folgte, die Methode sei die empfehlenswertheste, deren Gelingen am wenigsten von der Übung des Probierers abhängt, man der zweiten Methode unbedingt den Vorzug geben müsste. Diese zweite Methode hat ausserdem den Vortheil, dass sie sowohl im Tiegel- als auch im Muffelofen angestellt werden kann; sie liefert aber, wenn man wie gewöhnlich schwarzen Fluss bei ihr anwendet, leicht ein Kalium haltendes Bleikorn; ausserdem — und dieses ist besonders als Übelstand hervorzuheben — finden sich bei ihr leicht kleine und sehr kleine Bleikörnchen an dem zurückbleibenden Eisendrahte anhaftend, welche nicht mit dem Hauptkorn zusammengeschmolzen sind, also für die Gewichtsbestimmung meist verloren gehen. Dieser Übelstand lässt sich zwar durch eine höhere Hitze in etwas vermeiden, allein je höher man die Hitze steigert, um so mehr ist man einem Bleiverluste durch Verflüchtigung ausgesetzt.

Bredberg hat bei seinen vergleichenden Versuchen über die verschiedenen Probiermethoden auf Blei die Methode, das rohe Erz mit kohlensaurem Kali (Pottasche) und Kochsalz zu schmelzen, als die unanwendbarste von allen erkannt (Journal für technische und ökonomische Chemie von Erdmann, Bd. XII, Pag. 185.) Bredberg muss jedoch die Theorie dieser Methode nicht gekannt haben, weil er seine Proben im Tiegelofen also ohne Luftzutritt geschmolzen hat und dass er nun bei seinen Versuchen den Bleigehalt viel zu niedrig finden musste, erklärt sich nach dem Obigen von selbst. Seine Ansicht in Bezug auf diese Methode muste also irrig ausfallen und ich führe dieses hier nur an, weil manches Urtheil gegen diese Probiermethode aus einem gleichen oder ähnlichen Irrthume entspringen möchte.

Wenn das Probiergut Antimon enthält, so verdient die Methode, nur Pottasche allein anzuwenden, vor allen übrigen unbedingt den Vorzug. Man erhält dann zwar, besonders wenn viel Antimon vorhanden ist, kein völlig antimonfreies Bleikorn, allein der grösste Theil des Antimons bleibt als Schwefelantimon und Antimonoxyd in der Schlacke zurück. Wenn man schwarzen Fluss oder Weinstein statt der Pottasche anwendet: so muss sich alles Antimon, welches als Oxyd in der Schlacke ist, reducieren und den Theil, welcher wegraucht, abgerechnet mit dem Bleikorne vereinigen. Untersucht man ein Antimon enthaltendes Probiergut mit schwarzem Flusse bei Zusatz von metallischem Eisen: so ist der Erfolg ein Bleikorn, welches die grösste Menge des Antimons enthält. (Vergleiche Proben auf Antimon bei Eisenzusatz.) Man erhält dann zwar ein schwereres, aber viel unreineres Bleikorn und das Resultat ist irrig.

Ist im Probiergute Arsenik oder Schwefelarsenik enthalten, so rauchen diese während des Schmelzens grösstentheils weg, das Bleikorn fällt aber immer sehr spröde aus und liegt, besonders wenn die Probe mit Eisenzuschlag angestellt war, unter einem arsenikalischen Steine.

Wenn Schwefelkupfer vorhanden ist, so enthält das ausgebrachte Bleikorn stets mehr oder weniger Kupfer. Die Verunreinigung dadurch kann (wenn z.B. viel dunkles Fahlerz im Probiergute war, wo sich dann im ausgeschiedenen Bleie neben Kupfer noch Antimon befindet) so gross werden, dass das Resultat der Proben nach den obigen Methoden völlig unbrauchbar ist. Das Schmelzen mit Pottasche scheint in diesem Falle am angemessensten, da Schwefelkupfer theilweise durch metallisches Eisen zersetzt und Kupfer ausgeschieden wird; das Abdampfen der Proben muss aber lange anhalten, weil sich durch die fremde Schwefelung noch mehr Schwefelkalium gebildet hat. Ist das Bleikorn sehr kupferig, so kann man noch annähernd den Bleigehalt dadurch ermitteln, dass man das Bleikorn für Schwarzkupfer nimmt, den Kupfergehalt desselben durch die Gaarprobe sucht und von dem anfänglichen Gewichte in Abzug bringt.

Enthält das Probiergut viel von den niedrigen Schwefelungsstuffen des Eisens, wie z. B. bei manchen Bleisteinen &c., so ist ein Zusatz von metallischem Eisen meist überflüssig, weil diese durch kohlensaures Kali so zerlegt werden, dass sich ein Theil Eisen metallisch ausscheidet und dieses dann auf das Schwefelblei einwirkt. Ist dagegen viel Schwefelkies zugegen, so ist ein Eisenzusatz anzurathen, weil sich dann bei alleiniger Anwendung von Pottasche sehr viel Schwefelkalium bildet, dieses viel Schwefelblei auflöst und letzteres dann fast nie vollständig durch die atmosphärische Luft abgeschieden werden kann.

Beide unter A. und B. angegebenen Probiermethoden werden unzuverlässig und ungenügend, wenn das zu untersuchende Erz, Hüttenprodukt &c. nur wenige Procente Schwefelblei enthält, besonders wenn die Nebenbestandtheile des Probierguts grösstentheils in Schwefelungen des Eisens, Kupfers, Nickels, Zinks &c. bestehen. Einerseits wird die Probe dadurch weit strengflüssiger und verlangt höhere und längere Hitze, damit die geringe ausgeschiedene Bleimenge gut zu einem Korne zusammenfliesse; anderseits behindert die Verwandtschaft des Schwefelbleies zu diesen Schwefelungen die Zersetzung des ersteren und zwar um so merklicher, je überwiegender die fremden Schwefelmetalle über das Schwefelblei sind.

In einzelnen Fällen, besonders wenn die Nebenbestandtheile vorzugsweise in erdigen Stoffen bestehen, erhält man dann noch ein genügend verlässiges Resultat, wenn man der Probe reines

brandfeines Silber von bekanntem Gewichte zusetzt (etwa 50 Probierpfund.) Es dient dann dieses zur Ansammlung und besseren Vereinigung der kleinen sich ausscheidenden Bleikügelchen. Vom gefundenen Gesammtgewichte wird dann das zugesetzte Silbergewicht abgezogen.

Sind fremde Schwefelungen die Nebenbestandtheile, so lassen sich diese zwar zersetzen, wenn man die Probe mit Pottasche anstellt und dieser Salpeter zusetzt; aber theils ist es wegen der kräftigen Einwirkung des Salpeters schwer, mechanischen Verlusten vorzubeugen, theils ist eine vollständige Gewinnung des Bleigehaltes nicht möglich, wenn man zu viel Salpeter zugesetzt hat. Obgleich demnach bei grosser Vorsicht ein kleiner Zusatz von Salpeter zur Pottasche hier gute Dienste leisten kann, so führt dieses Mittel, da jedes zuviel schadet und man die passende Menge nicht vorher kennt, doch auch nicht ganz zum Ziele.

Für solche Fälle möchte es gerathen sein (Bergwerksfreund, Bd. III, Pag. 49.) das Probiergut, von dem dann passend 2 oder mehrere Probiercentner zu einer Probe abgewogen werden, mit seiner 4—8 Gewichtsmenge Englischer Schwefelsäure zu kochen, bis alles zersetzt ist. (Vergleiche Proben auf Kupfer Pag. 197.) In einer Porzellanschaale wird sodann unter einem gut ziehenden Schlote alle überschüssige Schwefelsäure verdampft und die Masse zur Trockne gebracht. Kochende Schwefelsäure zersetzt die Schwefelungen, indem sie Eisen, Kupfer, Nickel, Zink &c. in Salze verwandelt, welche sich leicht im Wasser lösen, und verändert dabei gleichzeitig das Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd, welches im Wasser, namentlich in kaltem und dabei freie Schwefelsäure enthaltenden, so gut wie unlöslich ist. Die trockne und kalt gewordene Masse wird mit einer kleinen Menge Schwefelsäure befeuchtet und nun mit kaltem Wasser vollständig mit Hülfe eines kleinen Malerpinsels auf ein kleines Filter gebracht und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis dieses ungefärbt abläuft. Unnöthig langes Auswaschen wird vermieden, weil schwefelsaures Bleioxyd nicht durchaus unlöslich ist. Das Filter nebst Inhalt wird im Trichter so weit getrocknet, dass es ohne zu zerreissen aus letzterem leicht weggenommen werden kann. Man

legt es nun sogleich in den Thontiegel, in welchem nachher das schwefelsaure Bleioxyd reduciert werden soll, und stellt diesen in sehr gelinde Stubenofenwärme. (Man kann zuvor auf den Boden des Tiegels etwas Pottasche schütten.) Ist es ausgetrocknet, so wird der Tiegel bei aufgelegtem Deckel in sehr gelinde Hitze gebracht, so dass das Filter verkohlt, welches, da die freie Schwefelsäure nicht ganz weggeläuget wird, sehr schnell geschieht. Mit einem kleinen Stäbchen wird nun das Filter zerrührt, schwarzer Fluss oder Pottasche mit Kohlenstaub in den Tiegel gefällt und mit dem schwefelsauren Bleioxyde und dem sonst ungelöst gebliebenen Rückstande genau vermengt. Man nimmt etwa das 4—5fache Volum des gesammten Rückstandes an schwarzem Fluss und behandelt die Probe nun weiter wie es in den folgenden Abtheilung für die Probierung Bleioxyd enthaltender Körper angegeben ist.

Auf diese Art wird der Bleigehalt concentriert und die fremden Schwefelungen, welche oben als Grund des Mislingens der Proben in solchen Fällen angegeben wurden, vollständig beseitigt. Das nun auf diese Art gewonnene Resultat ist genügend und verdient dasselbe Vertrauen, wie ein unter günstigen Verhältnissen bei einem mittleren und hohen Bleigehalte durch die gewöhnliche Bleiprobe gewonnenes.

2. Erze, Hüttenprodukte &c., welche das Blei als Oxyd enthalten, und zwar

a. an fixe Mineralsäuren gebunden.

Ein Centner des Probierguts wird mit dem 3—4fachen seines Gewichts viel Kohle haltenden schwarzen Flusses oder mit einem diesem gleichwirkenden Gemenge von eben so viel Pottasche mit 20 bis 30 Pfund Kohlenstaub oder von Pottasche und Weinstein genau vermengt und in einem Thontiegel geschmolzen, nachdem man die Mengung vorher noch im Tiegel mit einer starken Lage von Kochsalz, Pottasche oder schwarzem Fluss überdeckt hat. War die mit dem Bleioxyde verbundene Säure arsenige oder Arseniksäure, so muss ausserdem noch dem Gemenge ein Stückchen metallisches Eisen zugesetzt werden, weil sonst keine

vollständige Zersetzung erfolgt; war dagegen die Säure Phosphorsäure, Chromsäure, Salzsäure &c., so bleibt der Eisenzusatz als völlig unnöthig weg und war die verbundene Säure Schwefelsäure, so setzt man, falls die Schmelzung im offenen Tiegel unter der Muffel geschehen soll, kein Eisen zu, gibt dagegen diesen Zusatz, falls die Schmelzung bei bedeckten Tiegeln (dann gewöhnlich im Tiegelofen) vorgenommen wird.

Man hat bei dem Schmelzen dahin zu sehen, dass die Temperatur nicht zu schnell steigt, weil sich, sobald die Masse anfängt weich zu werden, sehr reichlich Gase entwickeln und ein starkes Aufsteigen im Tiegel veranlassen. Dieses ist überhaupt bei allen Bleiproben der Fall, bei denen der Flusszusatz Kohle enthält. Man nennt diese Erscheinung wohl das Flammen der Proben, weil das aus der Masse entweichende Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas sich bei offenen Tiegeln über denselben entzündet und mit Flamme brennt. Erst wenn dieses Aufschäumen etwas nachgelassen hat, darf man die Hitze verstärken.

Bei diesen Proben verbinden sich die Mineralsäuren unter Entwickelung von Kohlensäure mit dem Kali des alkalischen Flusses und das frei werdende Bleioxyd kann nun durch die Kohle reduciert werden. Gleichzeitig erleiden aber die Säuren eine Reduction durch die Kohle und die schwefelsauren, arsenigsauren &c. Salze werden in Schwefel- und Arsenikverbindungen umgeändert. Wolframsäure wird gar nicht reduciert, die Chromsäure dagegen zu grünem Oxyd, welches in der Schlacke suspendiert bleibt. War nun Schwefelsäure vorhanden, so gilt in Bezug auf die Zerlegung der Schwefelverbindungen alles, was für die Probierung eines Schwefelblei enthaltenden Probierguts gesagt ist. Ist bedingt durch das Vorhandensein einer Säure des Arseniks ein Arsenikmetall entstanden, so muss deshalb Eisen zugesetzt werden, weil auf diese die Alkalien gar nicht einwirken und der Arsenik nicht ganz vollständig wegraucht.

In Bezug auf die Dauer der Schmelzung, auf die Kennzeichen einer gerathenen Probe &c. gilt auch hier, was für die Substanzen der ersten Abtheilung angeführt wurde.

B. **Das Bleioxyd ist frei oder an Kieselsäure, Kohlensäure oder eine organische Säure gebunden.**

Das Probiergut wird ebenfalls mit dem 3—4fachen Gewichte viel Kohle haltenden schwarzen Flusses oder mit einem diesem gleichwirkenden Gemenge unter einer starken Kochsalz- oder Pottaschendecke in Thontiegeln geschmolzen. Ob dieses Schmelzen bei offenen oder bedeckten Tiegeln geschieht, ist gleichgültig, da kein Luftzutritt nöthig ist; nur muss auf das Flammen der Proben Rücksicht genommen werden.

Kohlensaures Bleioxyd verliert durch die Hitze allein seine Kohlensäure, eben so wird Essigsäure oder sonst eine organische Säure durch die Hitze allein zersetzt, vorhandene Kieselsäure wird an das Kali des Flusses gebunden, so dass bei den Substanzen dieser Klasse eine einfache, durch den Kohlenstoff des Zuschlags bewirkte Reduction eintritt.

Die Schlacke muss in dünnen Fluss kommen und da dieses ganz besonders von der Beschaffenheit der Nebenbestandtheile des Probierguts abhängt, so hat man danach bei dem Schmelzen die Höhe der Hitze und ihre Dauer zu ermässigen.

Glätte, reiche bleiische Vorschläge &c. sind meist bei einer mässigen Rothgluth (etwa vorn in der Muffel) schon in einer halben Stunde vollständig reduciert und der Bleigehalt zu einem Korne zusammengeschmolzen. Eine höhere oder länger anhaltende Hitze würde nur eine Bleiverflüchtigung veranlassen.

Strengflüssige Bleischlacken &c. dagegen erfordern eine 1½ bis 2stündige heftigste Rothgluth oder angehende Weissgluth (im hintern Theil der Muffel.) Man unterstützt in solchem Falle dann noch die Schmelzung dadurch, dass man beim Beschicken der Proben ein dem Probiergute fast gleiches Gewicht Boraxglas zusetzt. Es muss vollständiger dünner Fluss erreicht werden, weil sonst entweder gar kein oder ein zu leichtes Bleikorn erfolgen würde. Bei armen Schlacken &c. werden häufig 2 Probiercentner zu einer Probe genommen; auch kann hier mitunter der Zuschlag einer gewogenen Menge reinen Silbers zur bessern Ansammlung des wenigen sich ausscheidenden Bleies von Nutzen sein.

Je geringer der Bleigehalt einer zu untersuchenden Substanz

ist, um so weniger zuverlässig ist im Allgemeinen das Resultat der Probe. Genaue Angaben stehen dann nur durch ein analytisches Verfahren zu erreichen, bei dem man, wenn es nur allein auf die Bleibestimmung ankömmt, oft noch ziemlich schnell zum Ziele gelangt.

Das bei diesem reducierenden Schmelzen gewonnene Blei ist, ausser etwa einer höchst geringen und deshalb zu vernachlässigenden Menge Kalium, rein, wenn nicht im Probiergute leicht reducierbare fremde Metalloxyde, namentlich die des Kupfers, Antimons, Zinns, Wismuths, enthalten waren. Sind dagegen dergleichen Oxyde vorhanden, so wird das Blei durch die entsprechenden Metalle mehr oder weniger verunreinigt sein. Man muss dann deren Menge im ausgeschiedenen Bleie durch einen besondern Versuch bestimmen und vom Gewichte der Legierung in Abzug bringen, um das des reinen Bleies zu erfahren.

Ist Antimon im Bleie, so behandelt man dieses mit reiner mässig starker Salpetersäure bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, raucht in einer Porzellanschaale die überflüssige Säure ab und bringt das ausgeschiedene Antimonoxyd auf ein getrocknetes und gewogenes Filter, indem man das salpetersaure Bleioxyd mit heissem destilliertem oder Regenwasser vollständig auslaugt. Das Filter wird nebst Inhalt bei 100° C vollständig getrocknet und aus dem Gewichte, nach Abzug des Filtergewichts, der Gehalt an Antimon berechnet

100 Antimonoxyd = 84,3 Antimon.

Ein Gehalt an Kupfer, Zinn oder Wismuth steht auf die Art zu ermitteln, wie es bei den Proben auf diese Metalle angegeben ist.

Bei einem Gehalte an Gold oder Silber ist das Pag. 226. Angegebene zu beachten.

3. Bleilegierungen.

Man kennt keine dokimastische Probe, um aus ihnen den Bleigehalt isoliert darzustellen. In einzelnen Fällen kann man noch ein brauchbares Resultat erlangen, wenn man die Menge des Metalles bestimmt, mit dem das Blei verbunden ist und dann dessen Menge abzieht. Diese Methode wird aber gewöhnlich um so unzuverlässiger, je geringer der Bleigehalt ist oder wenn das Blei mit mehreren Metallen legiert ist, so dass man

dann oft nur auf analytischen Wegen den Bleigehalt ermitteln kann.

VII. Proben auf Antimon.

Das Grauspiessglanzerz ($Sb_2 S_3$) ist das einzige Erz, welches der Hüttenmann entweder zur Absaigerung von Schwefelantimon oder seltener zur Darstellung von metallischem Antimon benutzt, da sowohl das reine Schwefelantimon (Antimonium crudum) als auch das metallische Antimon (Regulus antimonii) Handelswaare ist.

Die dokimastischen Antimonerzproben beschränken sich auf die Bestimmung des Gehalts der Erze an Schwefelantimon und an metallischem Antimon. Sie liefern Resultate, welche zwar zur Controlle des Hüttenbetriebes oder zur Abschätzung des Werths eines Antimonerzes dienen können, aber bis auf mindestens einige Procente ungenau sind. So wissenswerth der Gehalt an Antimon, in Silber-, Blei-, Kupfer- und anderen Erzen, so wie in manchen Hüttenprodukten, z. B. Werkblei, Abstrich, Steinen, Schlacken &c., dem Hüttenmann auch häufig ist: so muss er doch auf eine Quantitätsbestimmung in diesen und ähnlichen Körpern durch eine hüttenmännische Probe verzichten, da solche bis jetzt nur durch die Analyse möglich ist.

A. Probe auf Schwefelantimon.

Gewöhnlich kömmt das Grauspiessglanzerz mit sehr strengflüssigen Gangarten und erdigen Mineralien (Gneiss, Quarz, Thonschiefer, Talkschiefer, Kalk &c.) vor. Schwefelantimon ist nun schon bei mässiger Rothgluth schmelzbar und wird dabei, wenn keine Luft zutreten kann, nicht verändert. (Bei Weissgluth lässt sich das Schwefelantimon unverändert sublimieren.) Die Probe auf Schwefelantimon besteht nun, wie die Gewinnung desselben im Grossen, in einem Absaigern desselben aus den Lager- und Ganggesteinen, welche es eingewachsen oder eingesprengt enthalten. Man bedient sich zu dieser Arbeit zweier Töpfe oder Schmelztiegel, von denen der eine, welcher das Erz aufnehmen soll, am Boden durchlöchert ist. Man muss

eine grössere Menge des Probierguts, bis 100 Loth Civilgewicht, zu einer Probe benutzen, weil es nöthig ist, dass das Erz in Hassel- bis Wallnuss grossen Stücken verwendet wird und sich deshalb bei einer kleinen Menge keine richtige Durchschnittsprobe vom Erze nehmen lassen würde. Der durchlöcherte Tiegel oder Topf wird in einen zweiten so eingestellt, dass zwischen den beiden Böden derselben ein genügender Raum zur Aufnahme des abzusaigernden Schwefelantimons entsteht. Der obere Tiegel wird mit einem genau schliessenden Thondeckel versehen und die Fugen desselben wie auch die Fugen zwischen beiden Tiegeln gut mit Lehm oder Thon verstrichen. Nachdem man nun den unteren Tiegel in eine Vertiefung (etwa in die eines gewöhnlichen Feuerheerdes) bis fast an seinen Rand eingelassen hat, wird er mit festgestampfter Asche oder Sand umgeben, so dass er durch diese kühl gehalten bleibt. Der obere Tiegel wird nun mit Holzkohlen umschüttet, welche man nach und nach anbrennen lässt. Eine mittlere Rothgluth ist hinreichend, damit das Schwefelantimon schmilzt, sich absaigert und im Untersatze ansammelt. Man hat darauf zu sehen, dass die Temperatur hoch genug wird, (wenn gute Zugluft fehlt, kann man mit einem kleinen Handblasebalge etwas nachhelfen) und eine genügend lange Zeit anhält, weil sonst Schwefelantimon zurück bleibt. Ist die Temperatur zu hoch oder der Untersatz nicht tief genug in den Sand gestellt, so kann sich Schwefelantimon verflüchtigen. Wenn das Erz in zu kleinen Stücken angewandt wird, so schmilzt das Schwefelantimon zwar, aber es kann dann entweder gar nicht oder nicht gehörig absaigern und backt mit den Gangarten zusammen. Sind die Fugen nicht gut verstrichen, so tritt theilweise Röstung ein und es wird mehr oder weniger antimonige Säure gebildet. Nach dem Erkalten werden die Tiegel auseinander genommen, das Schwefelantimon, da es spröde ist, sehr sorgfältig aus dem Untersatze ausgeschlagen und verwogen.

Wo eine hüttenmännische Anlage zum Absaigern des Schwefelantimons besteht, kann man für die dokimastische Probe eins der Aussaigergefässe mit dem Probiergute füllen, das Schwefelantimon beim grossen Betriebe mit aussaigern und abgesondert verwiegen.

Wenn die Gangarten, welche das Schwefelantimon enthalten, durch Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen werden, so kann man die Probe noch genauer und mit den für dokimastische Proben gewöhnlichen Gewichtsquantitäten anstellen. Das fein aufgeriebene Erz wird dann so lange mit Salzsäure digeriert, bis sich kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr entwickelt, also alles Schwefelantimon zersetzt und aufgelöst ist. Die Lösung wird nun abfiltriert und der Rückstand mit stark durch Salzsäure oder besser Weinsteinsäure angesäuertem Wasser oder Weingeist, damit sich kein Algarothpulver bildet und dann ungelöst bleibt, gut ausgesüsst; hierauf trocknet und wiegt man den Rückstand. Der Gewichtsverlust gibt die Menge des Schwefelantimons an.

Da nun die Zusammensetzung des reinen Schwefelantimons genau bekannt ist und man weiss, dass dieses in 100 Theilen aus 27,23 Schwefel und 72,77 Antimon besteht: so kann man, sobald die obige Voraussetzung des Nichtangegriffenwerdens der das Schwefelantimon begleitenden Mineralien durch das Vorkommen erfüllt wird, auch die Probe auf metallisches Antimon nach dieser Methode sicherer anstellen, als nach den Methoden, welche jetzt für diese Proben angegeben werden sollen.

B. Probe auf metallisches Antimon.

Das metallische Antimon wird entweder aus dem bereits durch Saigerung abgeschiedenen Schwefelantimon oder unmittelbar aus den Erzen hüttenmännisch gewonnen. Ein reines Schwefelantimon der dokimastischen Prüfung zu unterwerfen ist überflüssig, da dessen Zusammensetzung bekannt ist. Bei der hüttenmännischen Zugutemachung pflegt jedoch aus ihm nicht über 44—55 Procent metallisches Antimon ausgebracht zu werden.

Sollen Schwefelantimon enthaltende Erze auf den Gehalt an metallischem Antimon untersucht werden und werden die beibrechenden Mineralien durch Salzsäure angegriffen, so dass man die oben angegebene Methode nicht benutzen kann: so sind für diesen Fall zwei Methoden bekannt; nach der ersten werden die Erze vor der Beschickung abgeröstet, bei der zweiten wird die Probe ungeröstet beschickt.

a. Die Probe wird geröstet. Durch die Röstung wird entweichende schweflige Säure und antimonige Säure gebildet. Die Röstung erfordert viel Sorgfalt und Geduld, um einen Verlust durch Verflüchtigung zu vermeiden und ein Weichwerden oder Schmelzen der Probe zu verhüten. Die Hitze darf, besonders anfänglich, die braune Rothgluth kaum erreichen. Man kann die Röstpost (mit einem thönernen Pfeifenstiele oder Glasstabe) fortwährend umrühren. Kohlenstaub darf bei der Röstung nicht zugesetzt werden. Es ist für das Gerathen der Probe unerlässlich, dass aller Schwefel entfernt wird, da alles zurückbleibende Schwefelantimon bei der nachfolgenden Schmelzung entweder gar nicht oder nur unvollständig zerlegt wird; man darf daher die Röstung erst dann als beendigt ansehen, wenn sich in etwas stärkerer Hitze keine schweflige Säure mehr entwickelt und alles Schwefelantimon in ein lockeres, weiss- oder gelblichgraues Pulver verwandelt ist. Dieses enthält nie Schwefelsäure. Die antimonige Säure wird leicht durch Kohle reduciert. Man kann diese Reduction entweder ganz nach Art wie bei einem Bleioxyd enthaltenden Probiergute in mässiger Hitze vornehmen, indem man das geröstete Antimonerz mit 1—3 Gewichtsmengen schwarzen Flusses oder einem diesem gleichwirkenden Gemenge und sehr starker Kochsalz- oder Pottaschendecke im Thontiegel schmilzt, auch kann man dabei noch bis 25 Procent Boraxglas zusetzen oder man wendet gar kein Flussmittel an, füllt die abgeröstete Probe in einen Kohlentiegel, feuchtet sie mit Öl an, versieht den Tiegel zunächst mit einem Kohlendeckel, dann mit einem Thondeckel, lutiert ihn und setzt ihn eine Stunde lang einer schnell erzeugten Weissgluth aus. Diese letzte Art der Reduction ist als dokimastische Methode wenig zu empfehlen, sie ist dem Verfahren im Grossen nachgebildet, wird mit Quantitäten bis 25 Loth Civilgewicht angestellt und kann nur zur Controlle des hüttenmämischen Verfahrens dienen. Bei der ersten Art der Reduction lässt es sich nicht völlig vermeiden, dass etwas Antimonoxyd in den Schlacken zurückbleibt. Da sich nun bei beiden Reductionsmethoden eine Verflüchtigung des Antimons nicht ganz verhüten lässt, ausserdem bei der Röstung sich stets etwas oxydiertes Antimon verflüchtigt, so wird bei beiden Reductions-

methoden kaum über 64—65 Procent metallisches Antimon aus 100 Schwefelantimon ausgebracht.

b. Die Probe wird nicht geröstet. Kohlensaure Alkalien vermögen beim Schmelzen das Schwefelantimon nicht vollständig zu zerlegen; es bildet sich Schwefelalkali, welches mit noch unzersetztem Schwefelantimon zu einem Schwefelsalze ($NS + Sb_2 S_3$ oder $KS + Sb_2 S_3$) zusammentritt und eine Verbindung von Antimonoxyd mit dem Alkali. Setzt man dem Alkali Kohle zu oder wendet man schwarzen Fluss an, so scheidet sich zwar metallisches Antimon ab, aber die Schlacken enthalten neben dem Schwefelalkali Schwefelantimon zurück. Durch metallisches Eisen wird dem Schwefelantimon leicht der Schwefel entzogen und metallisches Antimon abgeschieden. Wird jedoch kein alkalisches Flussmittel zugesetzt, so ist zu dieser Zersetzung eine so hohe Temperatur erforderlich, dass dabei eine starke Verflüchtigung von Antimon nicht zu vermeiden steht. Man wendet daher zu der dokimastischen Probe auf Antimon metallisches Eisen (kein Roheisen, da dieses nicht so gut und schnell die Zerlegung bewirkt) neben schwarzem Flusse oder einem gleichwirkenden Gemenge an und behandelt die Probe beim Schmelzen ganz wie eine entsprechende Probe auf Blei, nur gibt man nicht ganz so starke Hitze und eine sehr starke Kochsalzdecke, um durch letztere noch die Verflüchtigung des Antimons zu verringern. Wenn man bei dieser Probe mehr Eisen zusetzt, als zur Bildung des ersten Sehwefeleisens ($Fe S$) erforderlich ist, so erhält man von dem überschüssigen Eisen eine Legierung desselben mit dem Antimon. Dieses ist besonders dann der Fall, wenn man das Eisen im feinvertheilten Zustande, als Feilspähne &c. anwendet, weniger, wenn man es als zusammenhängendes Drahtstück benutzt, von dem ein Theil des Überschusses oft zurückbleiben wird. Um daher ein möglichst reines Antimon zu gewinnen, darf man bei der Probe nicht mehr als 42 Theile Eisen gegen 100 Theile Schwefelantimon zusetzen. Man kann das metallische Eisen durch eine entsprechende Menge Hammerschlag ersetzen. Von dem schwarzen Flusse kann man gleiches bis 3faches Gewicht des Probierguts nehmen, auch wohl 25 Procent desselben Boraxglas zuschlagen. Es ist gut das

Eisen in feinvertheiltem Zustande und frei von Rost anzuwenden, weil sich leicht etwas Antimon verflüchtigen kann, ehe ein zusammenhängendes Drahtstück durch und durch angegriffen wird. Bei einem zu hohen Zusatze von Eisenfeile lässt sich aus 100 Pfund reinen Schwefelantimons leicht ein stark eisenhaltiges Antimonkorn von 78—80 Pfund und mehr erzeugen, aber wenn man auch das obige richtige Verhältnis nicht übersteigt, so fällt das Antimon doch stets etwas eisenhaltig aus, die Verunreinigung ist dann aber so geringe, dass sie vernachlässigt werden kann. Das Ausbringen aus 100 Schwefelantimon pflegt dann 66—68 Procent nicht zu übersteigen. Das ausgeschiedene Antimon enthält auch eine mehr oder weniger geringe Menge Kalium, welche aber für die dokimastische Probe unberücksichtigt bleiben kann. Der Antimonverlust bei dieser Methode rührt weniger von einem Rückhalte der Schlacken und des Schwefeleisens an unzersetztem Schwefelantimon her, als von einer bei dem Schmelzen nicht zu vermeidenden Verflüchtigung.

Wie unsicher überhaupt die Proben auf metallisches Antimon sind, ergibt sich aus dem Gesagten von selbst.

VIII. Proben auf Wismuth.

Das Wismuth findet sich fast nur gediegen im Mineralreiche. Für die Untersuchung eines Erzes, welches gediegenes Wismuth in grösserer Menge eingewachsen und eingesprengt enthält, kann man genau das Verfahren wie für die Probe auf Schwefelantimon durch Aussaigerung anwenden, da sich das Wismuth in dieser Beziehung dem Schwefelantimon ganz gleich verhält. Man nimmt zu dieser Aussaigerprobe ebenfalls bis 25 Loth Civilgewicht und etwa Nussgrosse Stücke und verfährt genau wie Pag. 234. angegeben wurde. Da man bei der hüttenmännischen Gewinnung aus solchen Erzen auch eine Aussaigerung anwendet, so erhält man durch diese Probiermethode eine Controlle des Hüttenbetriebes oder ein Anhalten für die Werthabschätzung eines Erzes, welches für den Betrieb bestimmt ist. Die Methode kann eben so wenig wie die auf Schwefelan-

timon auf Genauigkeit Anspruch machen, da nicht zu vermeiden steht, dass kleine Metallkügelchen von Wismuth zwischen den Erzen hängen bleiben. Ihre Menge wird verhältnismässig um so grösser, je ärmer das Erz ist. Für viele Fälle ist es daher genauer, wenn man von einer richtig genommenen und fein aufgeriebenen Durchschnittsprobe einen Probiercentner abwiegt, solchen mit dem 2—3fachen Gewichte schwarzen Flusses und 50—100 Procent Boraxglas mengt und dann bei sehr starker Kochsalzdecke im Tiegel nach Art der Bleiproben schmilzt. Man muss die Probe ausserdem auf diese Weise anstellen, wenn im Probiergute Schwefelwismuth oder Wismuthoxyd frei oder an Säuren gebunden enthalten ist. Man kann diese Proben auf Wismuth ganz wie die Proben auf Blei behandeln, nur darf man ihnen nicht ganz die für letztere erforderliche Hitze geben, da Wismuth leichter als Blei schmilzt und besonders flüchtiger als dieses ist. Man sucht bei den Proben durch den starken Boraxzusatz eine leichtflüssige Schlacke zu erzeugen, um durch eine strengflüssige Schlacke nicht zu der Anwendung einer höheren oder länger anhaltenden Hitze gezwungen zu werden, als ohne starke Wismuthverflüchtigung hervorzurufen gegeben werden darf. Schwefelwismuth und Wismuthoxyd verhalten sich in Bezug auf die chemischen Vorgänge beim Probierverfahren dem Schwefelblei und Bleioxyde entsprechend.

Wenn das Probiergut ausser Wismuth noch fremde Metallverbindungen enthält, welche sich bei der anzuwendenden Temperatur durch den schwarzen Fluss reducieren und sich deren Metalle mit dem Wismuth legieren können, so enthält das gewonnene Metallkorn auch von diesen Metallen, zeigt nicht die physikalischen Eigenschaften des reinen Wismuths und muss einer weitern Untersuchung unterworfen werden. Solche Metalle sind namentlich Zinn, Kupfer und Blei. Hat man Grund diese zu vermuthen, so behandelt man das ausgeschiedene Metallkorn in der Wärme mit reiner Salpetersäure. Etwa erzeugtes Zinnoxyd wird abfiltriert vollständig mit Weingeist ausgewässert, getrocknet und geglüht. Sein Gewicht dient zur Berechnung des im Wismuth vorhandenen metallischen Zinns. Aus der Lösung und dem Weingeist, welcher zum Aussüssen benutzt wurde, fällt man das Blei- und Wismuthoxyd gemeinschaftlich durch kohlensaures Ammoniak ab, welches man im Überschuss anwendet, damit das Kupfer in Lösung gehalten wird. Nachdem die ammoniakalische Lösung abfiltriert und durch Schwefelsäure etwas angesäuert ist, kann das Kupfer durch metallisches Eisen niedergeschlagen werden. Die gut ausgesüssten Blei- und Wismuth-

oxyde werden noch feucht in Essigsäure aufgelöst. In diese Auflösung legt man ein Stück reines Blei mit blanker metallischer Oberfläche so ein, dass es gegen den Zutritt der Luft völlig von der Flüssigkeit bedeckt wird. Das Gefäss wird verschlossen und einige Stunden lang hingestellt. Das Blei scheidet das Wismuth metallisch aus, welches niederfällt. Sobald die Ausscheidung ganz aufgehört hat, wird das auf dem Bleistreifen sitzende Wismuth abgespühlt und wiederholt mit gekochtem und wieder erkaltetem Wasser gewaschen; es wird nun rasch bei etwa 120° C getrocknet und gewogen. Der Verlust, welcher sich zuletzt ergibt, zeigt den Bleigehalt an. *)

IX. Proben auf Zink.

Von den Mineralien sind es: 1. Kieselzinkspath ($2\dot{Zn}^3 \ddot{Si} + 3Aq.$), 2. Zinkspath ($\dot{Zn} \ddot{C}$), 3. Willemit ($\dot{Zn}^3 \ddot{Si}$), 4. Zinkblüthe (71,4 $\dot{Zn}$, 13,5 $\ddot{C}$ und 15 Aq.) und 5. Zinkblende (Zn S), welche vorzugsweise zu den Zinkerzen gerechnet werden und mit mehr oder weniger fremden Körpern verbunden vorkommen. Die beiden ersten Mineralien, welche früher mit dem gemeinschaftlichen Namen Galmei bezeichnet wurden, dienen fast ausschliesslich zur Gewinnung des Zinks, da die sub 3. und 4. angeführten sich nur in ganz unbedeutender Menge finden und auch die Gewinnung des Zinks aus Blende (so wie auch die unmittelbare Benutzung derselben zu Messing) von untergeordneter Bedeutung ist. Letztere ist im Allgemeinen bis jetzt mit wenigen oder keinen ökonomischen Vortheilen verbunden gewesen, doch sind in neuester Zeit wieder Anlagen entstanden, welche hiervon eine Ausnahme zu machen scheinen.

Von Hüttenprodukten können zunächst mehrere Zinkhüttenprodukte, z. B. Rückstände aus den Muffeln, Ansätze in den Vorlagen und Schmelzkesseln, Schmelzasche, Rückstände von der Zink- und Messingbereitung mittelst Blende &c. zur Untersuchung kommen; dann auch noch Produkte anderer Hütten, z. B. zinkische Ofenbrüche &c.

Die dokimastische Probe gründet sich, wie die Gewinnung des Zinks im Grossen, auf die bei Rothgluth erfolgende Redu-

*) Ullgren in Berzelius Jahrsberichte, Bd. XX, Heft II. von Wöhler's Übersetzung.

ction des Zinkoxydes durch Kohlenoxydgas und auf die bei angehender Weissgluth eintretende Destillation des gebildeten Zinks. Die zur Reduction und Sublimation erforderlichen Temperaturen liegen jedoch so nahe an einander, dass ein Ausschmelzen und Ansammeln des reducierten Zinks zu einem Metallkönige, etwa wie bei den Bleiproben, nicht möglich ist.

Wenn das vorliegende getrocknete Probiergut den Zinkgehalt als Zinkoxyd enthält und frei von Kieselerde ist, so pflegt es zugleich Kohlensäure oder Wasser zu enthalten. Diese beiden Bestandtheile können dann vorher durch eine Calcination entfernt werden, damit sie im Verlaufe der Probe bei ihrem Entweichen nicht oxydierend auf sich sublimierendes Zink einwirken. Man nimmt diese Calcination in einem leicht bedeckten Tiegel unter der Muffel vor, und hat sich bei ihr sehr zu hüten, dass keine Kohle mit dem Probiergute in Berührung kömmt, weil sonst unvermeidlich ein Theil des Zinkoxydes sich reducieren, wegrauchen und für die spätere Gewichtsbestimmung verloren gehen würde.

Diese vorgängige Calcination ist jedoch keinesweges ein wesentliches Erfordernis und kann ohne Nachtheil für das Endresultat der Probe unterbleiben; liegt es aber daran, möglichst viel Zink metallisch zu gewinnen, so ist sie ganz räthlich.

Man wiegt zu der Probe gern eine etwas grössere Quantität ab, 8 bis 25 Loth Civilgewicht, vermengt solche mit 15—20 Procent Kohlenpulver und füllt das Gemenge in eine gute thönerne Retorte oder in eine an einem Ende verschlossene Thonröhre. Das Gefäss wird so in einen sehr scharf ziehenden Windofen oder in eine Probieresse eingelegt, dass der Retortenhals oder das freie Röhrenende einige Zoll aus der Umfassungsmauer des Feuerraums hervorsteht. Wo viele Proben gefertigt werden müssen, könnte man sich eines ähnlichen Ofens bedienen, wie er Pag. 34. Fig. 29—31. beschrieben wurde. Der nicht zu enge Retortenhals oder das Röhrenende wird durch einen Korkstöpsel mit einem engeren, offenen, langen Glasrohre verbunden, durch welches die entstehenden Gasarten Abzug finden, während in dem durch die Luft sich abkühlenden Retortenhalse oder Röhrenende alles gebildete matallische Zink sich absetzt und kaum

geringe Mengen desselben mit Oxyd gemengt durch den Gasstrom noch in das Rohr geführt werden und sich hier niederschlagen.

Das Rohr oder die Retorte wird bei allmählich steigender Hitze 1 bis 2 Stunden lang in Weissgluth erhalten. Während der Operation hat man darauf zu achten, dass das sich absetzende metallische Zink nicht den Retortenhals verstopft und den Gasen stets freier Abzug bleibt. Fürchtet man eine eintretende Verstopfung, so kann man durch das Glasrohr hindurch mit einem Eisendrahte die Öffnung im Retortenhalse etwas lüften, muss aber dabei sorgfältig vermeiden, Zink in den Bauch der Retorte zu stossen.

Die entweichenden Gase bestehen einem sehr grossen Theile nach aus Kohlensäure. Indem sie aber zu ihrem Abzuge denselben Weg nehmen, wie das sich gasförmig entwickelnde metallische Zink, so wird die Kohlensäure durch das mit ihr in Berührung tretende metallische Zink, indem sie dieses in Oxyd verwandelt, zum Theil wieder in Kohlenoxydgas umgeändert. Daher kommt es, dass neben dem metallischen Zink sich ein bedeutender Theil Zinkoxyd im Retortenhalse ansetzt.

Die Oxydation des Zinks durch Kohlensäure geht nach dem Ergebnis dieserhalb von mir angestellter Versuche noch bei einer etwas niedrigeren Temperatur vor, als die Reduction des Zinkoxydes durch Kohlenoxydgas. Es ist also ein ganz durch die chemischen Eigenschaften des Zinks und der Kohlensäure hervorgerufener Umstand, dass sowohl bei der üblichen Zinkgewinnung im Grossen, als auch bei dieser dokimastischen Probe nicht der ganze Zinkgehalt des Erzes metallisch hervortreten kann. Das Zink wird um so mehr gegen die Oxydation durch Kohlensäure geschützt sein, je geringer dessen Oberfläche ist und je schneller dessen Abkühlung erfolgt, und besonders wird aus ersterem Grunde gewöhnlich beim grossen Betriebe mehr metallisches Zink gewonnen, als bei der dokimastischen Probe. Auch liegt hierin der Grund, weshalb man zur Probe gern grössere Gewichtsmengen verwendet.

Nach Beendigung der Destillation wird die Retorte umgelegt und vorsichtig zerschlagen, um zu verhüten, dass sich etwa

locker an die Kuppel der Retorte angesetztes Sublimat ablöse und zwischen den Rückstand am Boden falle. Was sich als reines oxydfreies Zink wegnehmen lässt wird verwogen; das Zink jedoch, welches als feiner Staub mit Zinkoxyd gemengt ist, so wie alles Zinkoxyd, welches sich abnehmen oder mit der Fahne einer Feder zusammenkehren lässt, wird vereinigt und nach dem Vorschlage Berthier's in einem Glaskolben in der Wärme in reiner etwas verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Eben so werden alle Stücke der Retorte und des Halses, an denen metallisches oder oxydiertes Zink noch anhaftet, gesammelt und ebenfalls in der Wärme mit Salpetersäure behandelt bis alles Zink und Oxyd von ihnen weggelöst ist; auch das Glasrohr wird mit Salpetersäure ausgespühlt. Die filtrierte vereinigte salpetersaure Zinkoxydlösung wird nun in einer Abrauchschaale, so dass kein Verspritzen stattfinden kann, (im Wasserbade) völlig zur Trockne gedampft. Das salpetersaure Salz wird nach und nach in einen Thon- oder Porzellantiegel gebracht und dieser jedesmal nur bis zur Hälfte damit angefüllt; den Tiegel setzt man in der Muffel einer sehr langsam steigenden ganz dunklen Rothgluth aus. Unter starker Entwickelung von salpetriger Säure steigt die Masse im Tiegel auf und lässt weit weniger Volum einnehmendes reines Zinkoxyd zurück. Ist nun alles in den Tiegel gebracht und zersetzt, so wird dieser zuletzt noch in starke Rothgluth gebracht. Aus dem Gewichte des erhaltenen Zinkoxydes wird die Menge des Zinks berechnet.

100 Zinkoxyd = 80,13 Zink.

Das Gewicht des bereits als Metall verwogenen Zinks diesem berechneten zuaddiert, zeigt den Gehalt des Probiergutes.

Enthält das Probiergut das Zinkoxyd an Kieselerde gebunden, so geschieht die Untersuchung auf dieselbe Art, nur wird dann demselben etwa ¾ bis gleiches Gewicht Pottasche oder schwarzer Fluss ausser dem Kohlenstaube zugesetzt, um das Zinkoxyd für die Reduction aus der Verbindung mit Kieselerde frei zu machen, indem man ihr eine verwandtere alkalische Base bietet. Auch ist schon dann, wenn das Probiergut freie Kieselerde oder sehr kieselreiche Gangarten eingemengt enthält, ein Zusatz von ¼ bis ½ Gewicht Pottasche oder calcinierte Soda zu empfehlen.

Wenn das Probiergut Blende oder sonst Schwefelzink enthält, so kann die Untersuchung auf dieselbe Art geschehen; nur müsste man den Zuschlag von schwarzem Fluss oder Pottasche bis auf das 3—4fache Gewicht des Erzes erhöhen. Kali und Schwefelzink tauschen dann beim Processe ihren Sauerstoff- und Schwefelgehalt gegen einander aus und das gebildete Zinkoxyd wird durch die vorhandene Kohle (oder vielmehr durch das Kohlenoxydgas, welches sich aus der Kohle mit der in der Retorte befindlichen Luft bildet) reduciert. Eine so grosse Menge Alkali würde aber sehr leicht die Retorte vor Beendigung der Operation durchfressen; man setzt daher besser nur bis gleiches Gewicht schwarzen Fluss zu und ergänzt den übrigen Theil desselben durch 30—50 Procent Eisenfeilspähne, welche das Schwefelzink direct zersetzen und Zink frei machen.

Man kann auch ein Schwefelzink haltendes Probiergut bei Vermeidung jedes Kohlenzusatzes unter der Muffel abrösten. Bei diesem Rösten vermeidet man anfänglich eine zu hohe Temperatur, um ein Zusammenbacken zu verhüten, steigert sie aber sehr stark gegen das Ende, um allen Schwefel und etwa gebildete Schwefelsäure zu entfernen. Dadurch wird der ganze Zinkgehalt in Oxyd verwandelt und die Probe kann dann ohne oder bei sehr geringem Zusatze von schwarzem Flusse ausgeführt werden.

Kommt es nicht darauf an, den gesammten Zinkgehalt, sondern nur die Beschaffenheit des ausbringbaren Zinks kennen zu lernen: so wird der bei der dokimastische Probe erhaltene Absatz von metallischem Zink gesammelt und in einem Tiegel bei **sehr** gelinder Hitze unter einer Decke von schwarzem Flusse zusammengeschmolzen. Bei einer im Betriebe stehenden Zinkhütte wird man dieses aber auf eine weit sicherere Art erfahren, wenn eine Muffel (Röhre) mit dem zu untersuchenden Erze beschickt und der in der Vorlage erhaltene Zink abgesondert umgeschmolzen wird.

Die Zinkprobe wird um so unzuverlässiger und unbrauchbarer, je geringer der Zinkgehalt wird und je mehr verschiedene fremde Metalle im Probiergute enthalten sind. Beträgt der Zinkgehalt nur einige Procente oder sind noch andere flüchtige Metalle in merkbarer Menge vorhanden, so hört die dokimastische Probe überhaupt auf anwendbar zu sein und muss, wie überall, wenn es auf genauere Bestimmungen ankömmt, die analytische Chemie zu Hülfe genommen werden.

Ältere dokimastische Probiermethoden schreiben vor, ein Zinkoxyd enthaltendes oder ein geröstetes Probiergut mit schwarzem Flusse und Kupfer weiss zu glühen und das gefundene Messinggewicht nach Abzug des zugeschlagenen Kupfers als den Zinkgehalt zu berechnen. Diese Probe leidet aber an einem doppelten Fehler, einmal verflüchtigt sich auch Zink ohne Messing zu bilden und dann verunreinigen alle beigemengten durch schwarzen Fluss herstellbaren Metalle das ausgebrachte Messing.

Die Probe vermittelst Schmelzen des calcinierten oder gerösteten Erzes bei Zusatz feuerbeständiger Flussmittel aus dem Gewichtsverluste nach einigen Correcturen den Zinkgehalt zu berechnen, möchte zu leicht zu Irrthümern Veranlassung geben, um allgemein empfohlen werden zu können.

Der Zinkgehalt in Legierungen lässt sich nicht auf dokimastischem Wege bestimmen.

Wuttig hat (Anleitung zum Probieren der Metalle und Metallmischungen, 2te Aufl. Berlin 1837, Curths) die Bestimmung des Volums des sich beim Auflösen von Messing in Salzsäure entwickelnden Wasserstoffgases für eine dokimastische Probe, den Bestand einer Messingsorte zu ermitteln, benutzt. Genaue Gehaltsangaben lassen sich durch diese Methode, deren Einzelheiten in der angeführten Schrift selbst nachgesehen werden mögen, jedoch wohl keinesweges erwarten.

X. *Proben auf Eisen.*

1. Dokimastische Untersuchung derjenigen Eisenerze (Eisensteine), welche der Hüttenmann benutzt, auf den aus ihnen darstellbaren Roheisengehalt.

Von den in der Natur vorkommenden eisenhaltenden Mineralien betrachtet der Hüttenmann als Eisenerze oder Eisensteine:

a. die Magneteisensteine;

b. Eisenglanz und Rotheisensteine in allen ihren mineralogischen Unterabtheilungen;

c. die verschiedenen Braun- und Gelbeisensteine, wohin auch die Raseneisensteine, Bohnerze, Sumpf-, Morast- und Wiesenerze zu rechnen sind, sobald ihr Eisengehalt durch erdige Beimengungen nicht zu niedrig erscheint und ihr Gehalt an Phosphorsäure nicht bedeutend ist (d. h. bis höchstens nur 4 Procent beträgt);

d. die Kieseleisensteine (Kieselerde, Wasser, Eisenoxydul oder Eisenoxyd). Sie kommen zwar nicht sehr häufig vor, mitunter aber in solcher Menge, dass sie auf Roheisen verschmolzen werden. Andere Mineralien, als Granat, Pistacit, Chlorit, Grünerde, Amphibol, Pyroxen, Basalte &c. sind zwar niemals allein das Erz zur Roheisengewinnung, doch werden sie mitunter sehr

zweckmässig als eisenhaltige Zuschläge verwendet und gehören sie in Bezug auf ihre Untersuchung für uns zu den Kieseleisensteinen;

e. die Spatheisensteine (kohlensaures Eisenoxydul mit wenig kohlensaurer Kalk- und Bittererde, fast immer mit mehreren [2—15] Procenten kohlensauren Manganoxyduls, auch wohl etwas kohlensaurem Zinkoxyde);

f. Spährosiderite (kohlensaures Eisenoxydul mit wenig kohlensaurem Manganoxydul, Bitter- und Kalkerde und starkem, mitunter über 50 Procent steigendem Gehalte von Kieselthon oder Thonerdesilicat nebst 25—43 Procent Wasser.)

Nicht selten haben die Spatheisensteine und Sphärosiderite eine Zersetzung durch Oxydation, eine Auslaugung, namentlich des Mangangehalts, auch wohl eine Veränderung durch Aufnahme von Wasser erlitten.

In Bezug auf die Probierung sind Eisenfrischschlacken, Weissofenschlacken &c. unter die Kieseleisensteine zu rechnen. Die Eisenhohofenschlacken &c. geben bei einer dokimastischen Untersuchung keine brauchbaren Resultate und muss deshalb ihre Untersuchung durch die Analyse geschehen.

Bei weitem nicht aus allen eisenhaltigen, natürlich vorkommenden oder durch die verschiedenen metallurgischen Operationen dargestellten Körpern lässt sich der Eisengehalt derselben dokimastisch bestimmen. In einzelnen Fällen (unter andern z. B. bei den Schlacken der Blei- und Kupferhütten, abgerösteten Bleisteinen &c.) ist zwar ausser bei den wirklichen Eisenerzen eine annähernde dokimastische Bestimmung möglich, auf diese Fälle hier einzugehen und sie zu erörtern, erscheint jedoch unpassend, weil fast für jeden einzelnen Fall besondere Vorbereitungen und Cautelen erforderlich werden. Der Gegenstand ist überhaupt nur von untergeordneter Wichtigkeit und man muss da, wo es auf genauere Bestimmungen ankömmt, doch eine wirkliche Analyse vornehmen.

In allen Eisenerzen, welche, wenn sie auf diesen Namen Anspruch machen sollen, ausser von mehr oder weniger geringen Mengen Mangan nur höchstens von Spuren fremder (schwerer) metallischer Körper begleitet sein dürfen, befindet sich das Eisen im oxydierten Zustande und bei der dokimastischen Untersuchung derselben kömmt es daher nur darauf an, dieses Eisen zu reducieren und in ein einziges Eisenkorn zusammenzuschmelzen. Diese Reduction und Schmelzung geschieht im Kohlentiegel, wobei man nun nicht verhüten kann, dass das ausgeschiedene metallische Eisen mehr oder weniger Kohlenstoff in sich aufnimmt.

Bei den Untersuchungen der Eisensteine auf ihren Eisengehalt ist das Resultat der Probe demnach ein Roheisenkönig mit mehr oder weniger Kohlegehalt, auch wohl mit geringen Beimengungen anderer fremder Bestandtheile, als Mangan, Silicium, Phosphor, Schwefel &c. Man erfährt also nicht den wirklichen Eisengehalt, sondern nur die darstellbare Menge Roheisen. Sollten geringe Mengen Zink und Blei in den Eisenerzen vorhanden sein, so werden diese zwar gleichzeitig mit dem Eisen reduciert, aber ersteres verflüchtigt sich, letzteres zum Theil auch und der etwa von ihm bleibende Rest verbindet sich nicht mit dem Roheisen. Sie haben demnach auf das Resultat der Probe keinen Einfluss.

Auch der Hüttenbetrieb erzeugt aus den Eisensteinen mit sehr wenigen Ausnahmen zunächst nur Roheisen, so dass Probe und Hüttenbetrieb sich gegenseitig controllieren können.

Da der Eisenhohofen nur dann in gutem Gange ist, wenn wirklich eine möglichst vollkommene Reduction stattfindet und da ohne Gefahr für den Ofen auf längere Zeit keine unvollkommene Reduction stattfinden kann: so ist der Gang und das Ausbringen des Hohofens dem Eisenhüttenmanne eine eben so sichere Controlle wie die kleine Probe. Das Ausbringen im Grossen pflegt bald ein Unbedeutendes niedriger, bald eben so wenig höher zu sein, als es dem Resultate der kleinen Probe nach sein müsste. In beiden Fällen halten die erzeugten Schlacken eine kleine Menge Eisenoxydul als Silicat zurück.

Häufiger als zur Controlle des Hohofens dient die Eisensteinsprobe zur Bestimmung des ausbringbaren Roheisengehaltes vor dem Ankaufe oder Verschmelzen der Eisenerze.

Aus der physikalischen Beschaffenheit des Roheisenkorns der kleinen Probe auf die Güte des im Grossen ausbringbaren Roheisens zu schliessen, ist nicht zulässig, weil je nach der Temperatur bei der dokimastischen Probe und den bei ihr angewendeten Flussmitteln aus demselben Eisensteine sowohl ein graues zähes, als ein weisses sprödes Korn erfolgen kann.

Eine Untersuchung des ausgebrachten Roheisenkorns auf Schwefel, Phosphor, Mangan &c. auf analytischem Wege kann zuweilen nützlich sein.

Das Mechanische bei Anstellung der dokimastischen Probe bleibt sich für alle Eisensteine gleich.

Bei Probierung der chemisch gebundenes Wasser oder Kohlensäure haltenden Eisensteine kann man zur Vermeidung eines Aufblähens im Tiegel dieselben zuvor (unter der Muffel) einer dunklen Rothgluth aussetzen bis diese Bestandtheile entfernt sind. Es wird zu diesem Zwecke auch wohl eine etwas grössere Quantität geglüht, der Verlust bemerkt und nun zu jeder Probe im Verhältnis weniger eingewogen.

Unumgänglich nothwendig ist dieses vorgängige Glühen jedoch nicht und wird es deshalb häufig unterlassen, zumal weil man eine etwaige Störung durch ein späteres Aufblähen im Tiegel ebenfalls vermeidet, wenn man Sorge trägt, dass anfänglich beim Schmelzen der Probe die Temperatur nur langsam bis zu der erforderlichen Höhe steigt. Ausserdem vermeidet man beim Unterlassen des vorgängigen Glühens jeden dabei leicht eintretenden kleinen mechanischen Verlust.

Man wiegt zu jeder Probe einen, seltener 2 Probiercentner des bei 100° C getrockneten und sehr fein geriebenen Eisensteins ab und vermengt ihn sehr genau mit dem erforderlichen Flusszusatze. Dieses kann sehr zweckmässig in einer kleinen Blech- oder Porzellanschaale geschehen, die mit einem schnabelförmigen Ansatze versehen ist, welcher bequem in die obere Öffnung der Tiegelspur gesteckt werden kann. Mit einem kleinen Haarpinsel wird die Probe sodann in den Kohlentiegel gebracht, etwas darin festgedrückt, zunächst mit einer ganz dünnen Lage eines Gemenges von Flussspath und Borax überdeckt, dann mit Holzkohlenpulver überschüttet und zuletzt mit einem Kohlendeckel bedeckt, über welchen ein Thondeckel (zu dem man den Fuss einer gebrauchten Eisensteinstute benutzen kann) mit feuerfestem Thone aufgeklebt wird.

Der Kohlendeckel dient einmal zum sicheren Verschlusse, dann aber auch dadurch, dass in ihn mit römischen Ziffern die Nummern der Tiegel (oder sonst gradstrichige Zeichen und Punkte) eingeschnitten werden, zur sichersten Bezeichnung derselben. Die mit der Nummer versehene Seite wird nach unten gelegt und in den Kohlenstaub gedrückt. Sie bleibt so bei dem nachfolgenden Schmelzen unverletzt.

Bei gut schliessendem Kohlendeckel kann man auch die Lage fein gepulverten Kohlenstaubs ohne Nachtheil für die Probe weglassen.

Die Proben werden nun in der Esse einem $^3/_4$—1stündigen Gebläsefeuer ausgesetzt. Man lässt das Gebläse nicht früher an, als bis alle Kohlen sich entzündet haben. Das Schmelzen in der Esse hat die Unbequemlichkeit, dass man gewöhnlich nicht mehr als eine Probe und Gegenprobe und nur bei weiter Esse und sehr kräftigem Gebläse höchstens das Doppelte zu gleicher Zeit fertigen kann. Zweckmässig wendet man daher da, wo viele Proben zu machen sind, einen sehr scharf ziehenden Tiegelofen an, der ein bis zwei Dutzend Tiegel auf einmal fasst. Da nun im Allgemeinen die Temperatur im Tiegelofen gleichmässiger zu sein pflegt, auch nicht zu schnell steigt: so ist das Schmelzen in ihm vorzuziehen, besonders auch noch deshalb, weil dabei an Kohlen und Wartung erspart wird. Das Schmelzen kann sowohl mit (am besten buchenen) Holzkohlen als auch mit wenig und strengflüssige Asche gebenden Cokes geschehen. Eine andere Methode die Eisensteinsproben zu schmelzen ist auf einigen Eisenhütten am Harze im Gebrauche. Die Vorrichtung besteht aus einem grossen gusseisernen Topfe, in welchen ein Gebläse einmündet und ist bereits Pag. 41. beschrieben. Lässt man das Gebläse von mehreren (etwa 4) Seiten eintreten: so erhält man gleichmässige Vertheilung der Temperatur. Die Proben nehmen dann des Gebläses wegen zwar mehr Wartung als bei Anwendung eines Zugofens in Anspruch, aber sie können in kürzerer Zeit beendigt werden.

Nach dem Erkalten der Tiegel wird das Lutum des Thondeckels vorsichtig gelöst und letzterer so weggenommen, dass der Tiegel wenn möglich unverletzt bleibt, da er dann häufig nach Einbringung einer neuen Kohlenspur noch einen zweiten oder mehrfachen Gebrauch erlaubt.

Der numerierte Kohlendeckel lässt sich unverletzt wegnehnehmen und gestattet wegen einer möglichen Verwechselung der Proben eine wünschenswerthe Controlle.

Schlacke und Roheisenkönig haften gewöhnlich etwas aneinder, so dass sie zusammen in den mit einem Schliessdeckel versehenen Mörser gebracht und durch leichte Stösse von einander getrennt werden müssen.

Die Probe ist als gerathen anzusehen, wenn Probe und

Gegenprobe stimmen, das Roheisen bis auf unbedeutende wenige kleine Körnchen zu einem Korne zusammengeflossen ist, die Schlacke sich gar nicht oder doch nur sehr hell gefärbt zeigt und ihre Beschaffenheit ausserdem zu erkennen gibt, dass sie in völlig dünnem Flusse war. Proben, deren Schlacke dunkler, besonders grünschwarz gefärbt oder nicht gut geflossen ist, sind aus später folgenden Gründen zu verwerfen und bei höherer Hitze oder, war in deren Erzeugung kein Fehler begangen, mit passenderem Flusszusatze zu wiederholen.

Nach Wegnahme des Roheisenkorns wird nun die Schlacke weiter zerstossen und mit einem Magnetstabe etwa in ihr haftend gewesene kleine Roheisenkügelchen ausgezogen, welche dann mit dem Korne zusammen bis auf halbe oder Viertel-Pfunde ausgewogen werden.

Man hat bei dem Ausziehen mit dem Magnete dahin zu sehen, dass alle sich an ihn ansetzende Eisentheilchen frei von etwa noch anhaftender Schlacke sind.

Lässt man zwischen der beschickten Probe und dem Holzkohlenpulver die dünne Flusslage aus Flussspath und Borax fehlen: so werden bei nicht sehr guter Schlacke grade auf der Oberfläche der Schlacke sich am häufigsten kleine Roheisenkügelchen zeigen. Dieses ist auch dann besonders an den Seiten der Schlacke der Fall, wenn die Wände des Kohlentiegels nicht völlig glatt waren.

Unbedingt nothwendig zum Gerathen der Proben ist nun ein passender Flusszusatz. Unverbundenes Eisenoxyd reduciert sich durch Kohlenoxydgas schon bei ungefähr 350° C, also schon bei einer Temperatur, die noch nicht bis zum Glühen reicht; zum Schmelzen gelangt Roheisen aber erst bei sehr lebhafter Weissgluth, etwas unter 1500° C (130—160° Wed.) Dieser oder einer noch etwas höheren Temperatur muss jede Probe ausgesetzt werden. Alle in dem Eisensteine vorkommenden Erden müssen nun ebenfalls in dieser Temperatur von dem oxydierten Eisen getrennt und in eine leichtflüssige Schlacke gebracht werden, wenn sich das Roheisen zu einem Könige vereinigen können soll. Ist die bei den Proben entstehende Schlacke zu steif und zähe: so kann ein geschmeidiges stahlartiges Eisen erfolgen,

welches theils in kleinen Körnern, theils in feinen Ästen in der Schlacke vertheilt ist und nicht füglich gesammelt werden kann. Ist Kieselerde in den Schlacke gebenden Nebenbestandtheilen des Eisensteins vorwaltend, so kann vielleicht ohne einen weiteren Zuschlag bei genügend hoher Temperatur eine Roheisenausscheidung und genügend flüssige Schlackenbildung stattfinden: aber die Schlacke kann dann durch kieselsaures Eisenoxydul flüssig gemacht und durch solches dunkel gefärbt sein. Das hierbei zur Schlackenbildung aufgehende Eisenoxydul kömmt dann nicht zur Reduction und macht das Resultat der Probe fehlerhaft.

Völlig von allen Schlacke gebenden Bestandtheilen freies oxydiertes Eisen gehört als Eisenerz zu den grössten Ausnahmen. Eine dokimastische Probe mit ihm würde sich entweder ohne allen Flusszusatz ausführen lassen oder doch nur wenige Procente Borax und Flussspath als Zusatz nöthig machen, um durch ihn eine dünne Schlackenlage zur Bedeckung zu gewinnen.

Die in den Eisensteinen am häufigsten vorkommenden Erden sind Thon-, Kalk- und Kieselerde. Selten oder nur sehr ausnahmsweise werden sich die Erden in dem Eisenerze in einem solchen Verhältnisse befinden, wie zur Darstellung ihrer leichtflüssigsten Verbindung nothwendig ist. Meinen Schmelzversuchen nach entsteht die leichtflüssigste Schlacke, welche überall aus Thon-, Kalk- und Kieselerde möglich ist, wenn 56 Kieselerde, 14 Thonerde und 30 Kalkerde zusammentreten oder dieses gegenseitige Verhältnis doch nur sehr wenig abgeändert ist. Aber selbst diese Schlacke ist für die gewöhnlichen Eisensteinsproben, will man nicht die Temperatur um etwas mehr als sonst erforderlich ist erhöhen, nicht völlig oder kaum dünnflüssig genug; auch dann nicht, wenn wenige Procente Bittererde und Manganoxydul für einen Theil der Kalkerde als Base substituierend eintreten. Um eine so zusammengesetzte Schlacke bei den Eisensteinsproben durch Hülfe von Zusätzen gut annähernd bilden zu können, müsste man ausserdem schon im Voraus die chemische Zusammensetzung des Eisenerzes kennen.

Boraxglas schmilzt nun mit jeder der angegebenen Erden, wird es im gehörigen Verhältnisse zugesetzt, zu einer Schlacke zusammen, welche völlig leichtflüssig genug ist. Demnach würde

jedes das Eisenoxyd begleitende Erdengemenge durch hinlänglichen Zusatz von Boraxglas in gehörigen Fluss gerathen. Borax löst aber nun auch von dem oxydierten Eisen auf und es ist nicht immer möglich aus einer solchen durch viel Borax allein dünnflüssig gemachten Schlacke bei der Probe alles Eisen zu reducieren, was namentlich dann eintritt, wenn der Eisenstein keine oder nur wenig Kieselerde, dagegen eine oder beide der andern Erden in vorwaltender Menge enthält, da in diesem Falle eine sehr grosse Menge Borax erforderlich werden kann.

Weit besser und vollständiger gelingt die Reduction, wenn man durch Erdenzuschläge das obige als das leichtschmelzendste bezeichnete Erdenverhältnis in der Probe möglichst annähernd herzustellen sucht und dann nicht mehr Borax zusetzt, als noch erforderlich ist, um die Schlacke auf die gehörige Schmelzbarkeit zu bringen. Je mehr das günstige Erdenverhältnis getroffen wird, um so weniger bedarf man von dem Boraxzusatze.

So weit eine Kenntnis der Erdenverhältnisse im Eisenerze zur richtigen Anstellung der Eisensteinsproben erforderlich ist, ergibt sie sich schon aus der mineralogischen Beschaffenheit der Eisenerze und ihrer Beimengungen.

Auf Obiges gründet sich das schon früher von Lampadius angegebene Verfahren. Er empfiehlt einen Kiesel-, Thon- und Kalkerde haltigen Borax, welchen er durch Schmelzen des Boraxglases mit diesen Erden darstellt, als Flussmittel und schreibt vor bei reinen Eisenerzen auf 100 Pfund Erz 50 Pfund eines Gemisches sämmtlicher Boraxgläser, bei Kieselerde haltigen auf 100 Pfund 50 bis 100 Pfund Kalk- und Thonerdeborax, bei Kalk haltigen auf 100 Pfund Erz 100 Pfund Kiesel- und Thonerdeborax und bei Thon haltigen auf 100 Pfund Erz 100 Pfund Kalkborax und bei Bittererde haltigen auf 100 Pfund Erz 100 Pfund eines Gemenges von allen 3 Boraxgläsern zu nehmen.

In der für die Eisensteinsproben erforderlichen Hitze kömmt nun auch Flussspath zum Schmelzen und wirkt er ähnlich wie Boraxglas auf die Erden ein; er hat jedoch vor diesem in sofern den Vorzug, dass er kein oder nur unbedeutend oxydiertes Eisen auflöst und auf diese Art also dessen Reduction nicht behindert. Flussspath allein reicht jedoch im Allgemeinen

als Zuschlag nicht aus, da er in der angegebenen Temperatur nicht hinreichend leichtflüssige Schlacken gibt. Bei Vorhandensein von freier Kieselerde zersetzt sich der Flussspath, indem sich gasförmig entweichendes Fluorsilicium und für sich allein zu strengflüssiges Kalkerdesilicat bildet.

Am zweckmässigsten ist es daher bei den Eisensteinsproben Flussspath und Borax gemeinschaftlich als Flussmittel zu verwenden, um eine mittlere Wirkung aus ihren Eigenschaften zu erhalten und ausserdem durch einen Zuschlag von kohlensaurer Kalkerde, Thon (d. h. Kieselerde + Thonerde) oder Quarzpulver da nachzuhelfen, wo es die mineralogische Beschaffenheit des Erzes für die annähernde Darstellung des obigen günstigsten Erdenverhältnisses als nothwendig erscheinen lässt.

Bemerkt sei hier noch, dass alle Versuche besonders älterer Metallurgen (namentlich Gadolins), zu den Eisensteinsproben alkalische Flussmittel, als schwarzen und weissen Fluss, Kochsalz &c. zuzusetzen, Erfolge gegeben haben, welche denen bei Anwendung von Borax, Flussspath und einem richtig gewählten Erdenzusatze zu erzielenden weit nachstehen. Alle zu leicht schmelzenden Flussmittel wirken deshalb schädlich, weil sie die Erztheilchen vor ihrer vollständigen Reduction mit einer Glashaut überziehen und so ihre gänzliche Reduction verhindern, wenn die Probe nicht aussergewöhnlich lange in der Schmelzhitze erhalten wird.

Zu der Probe Kohlenstaub oder Mehl, Pech, Kolophonium, Talg, Öl &c. zuzusetzen ist nicht anzurathen. Diese Zusätze sind mindestens überflüssig; sie können aber, werden sie in zu grosser Menge genommen — wenn man auch ein Verspritzen vermeidet — dadurch schädlich werden, dass sie das Zusammenfliessen des Roheisens zu einem Korne erschweren, wenigstens hierzu eine höhere Temperatur verlangen oder es auch ganz verhindern. Es ist unnöthig, dass das zu reducierende oxydierte Eisen in unmittelbare Berührung mit Kohle gebracht werde. Dieses würde sich sogar bei der Unschmelzbarkeit der Eisenoxyde und der Kohle überall nicht erreichen lassen. Es ist das Kohlenoxydgas, welches bei den Proben die Reduction bewirkt. Die in den Kohlentiegel gebrachten gepulverten Körper schliessen stets in ihren Zwischenräumen kleine Mengen atmosphärische Luft ein, welche zwar zunächst Kohlensäure bilden wird, die sich dann aber bei der vorhandenen überschüssigen Kohlenmenge der Decke und der Tiegelwände in Kohlenoxydgas umändern muss. Durch die Einwirkung des letztern auf das oxydierte Eisen entsteht wieder Kohlensäure und regulinisches Eisen. Erstere ändert sich durch die Tiegelwände wieder in Kohlenoxydgas um, welches dann ferner reduciert bis alles Eisenoxydul zersetzt ist. Da durch den Sauerstoff der Eisenoxyde stets neue Gasmengen gebildet werden, so ist ersichtlich, dass sich die anfänglich eingeschlossene Luftmenge während

des Schmelzens der Probe vermehren muss. Nimmt man zu diesen Vorgängen noch die niedrige Temperatur hinzu, bei welcher die Eisenoxyde reduciert werden: so ergibt sich, dass bei einem richtigen Flusszusatze bereits alles Eisen reduciert sein wird, ehe die Schlacke zusammenfliesst. Fliesst die Schlacke zu früh: so wird das Kohlenoxydgas nicht mehr in die Poren eindringen und eine vollständige Reduction nicht mehr bewirken können. Ist die Schlacke dagegen zu strengflüssig: so werden die feinen Eisentheilchen nicht völlig zu einem Korne zusammenfliessen können.

Karsten gibt nun (in der 3ten Auflage seiner Eisenhüttenkunde §. 430.) für die Eisensteinsproben folgende Vorschriften:

Sehr reiche Erze, welche wenig Erden enthalten, wird man am besten mit einem Zusatze von 10 Procent Flussspath und 10 Procent calciniertem Borax beschicken. Bei ärmeren Erzen nimmt man 25 Procent Flussspath und 25 Procent reinen Kalk und wenn sie sehr arm sind, setzt man 10 Procent calcinierten Borax zu. Enthalten die Eisenerze Kalk oder andere basische Erden und keine Kieselerde, so würde ein Zusatz von 20 bis 25 Procent gebranntem, zerstossenem und fein gepulvertem reinem Quarze gemengt mit 25 Procent Flussspath anzuwenden sein. Je compakter und dichter das Erz übrigens von Natur war oder je schwerer sich sein natürlicher Zusammenhang beim Zerpulvern und Zerreiben aufheben liess, desto stärkere Hitze ist unter sonst gleichen Umständen erforderlich, um das darin befindliche oxydierte Eisen zu reducieren. Den reinen und mit anderen Silicaten nicht verbundenen Kieseleisensteinen, wohin auch die Eisenschlacken gehören, wird ihr Eisengehalt besonders schwer und nur in der grössten Hitze abgewonnen. Diese Erze können indess bei einem Zusatze von 25 Procent Flussspath und 25 Procent reinem Kalke auch vollständig reduciert werden, wenn die Proben nur lange genug in starker Hitze stehen bleiben.

Wir übergehen hier die von verschiedenen Metallurgen gegebenen, mehr oder minder abweichenden Vorschriften, da sie keine weiteren Vorzüge zu bieten scheinen. Manche dieser Vorschriften trifft noch der Vorwurf, dass sie durch vorgängige Bereitung von zu den Proben zu verwendenden Schmelzgläsern ohne Nutzen weitläuftiger und umständlicher sind. Karsten's Vorschrift ist zur Ermittelung des darstellbaren Roheisengehalts am bequemsten und genauesten, nur sch

mir für viele Fälle der Zusatz von Flussmitteln, namentlich des Flussspaths, etwas zu geringe zu sein. Ich erhöhe deshalb mit Berücksichtigung des Pag. 254. Gesagten häufig etwas die Menge des Flusszusatzes, zumal da man dadurch den Vortheil erhält keiner ganz so hohen Temperatur zu bedürfen.

2. Dokimastische Untersuchung der Eisenerze auf ihren Gehalt an Schlacke gebenden Bestandtheilen, wie auch genauere dokimastische Bestimmung des Eisengehalts in einem Probiergute.

In den meisten Fällen kann der Eisenhüttenmann über seine Erze sich noch eine theils nothwendige, theils für den Betrieb des Hohofens hülfreiche Kenntnis derselben verschaffen ohne dass die dazu erforderlichen kleinen Arbeiten, welche besonders durch Berthier eingeführt und empfohlen sind, an Mühe und Zeitaufwand einer förmlichen Analyse ähnlich werden.

Die erste dieser Arbeiten ist:

a. das Calcinieren des bereits bei 100° C getrockneten Erzes. Es geschieht am kürzesten auf einem passenden flachen Gefässe unter der Muffel bei starker und anhaltender Rothgluth. Ein hierdurch eintretender Gewichtsabgang wird im Allgemeinen aus chemisch gebundenem Wasser und Kohlensäure bestehen, oder auch wohl aus kohligen Theilen, z. B. bei manchen Erzen aus der Steinkohlenformation oder aus eingemengtem Erdpech, z. B. bei Erzen aus der Liasformation. Die mineralogische Beschaffenheit des Erzes mit diesem Glühverluste im Zusammenhange betrachtet wird schon einige Aufklärung über das Eisenerz geben.

Um sich vor falschen Schlüssen zu hüten, hat man zu berücksichtigen, auf welcher Oxydationsstuffe das Eisen sich vor der Calcination befand, auch ob Mangan und in welchem Oxydationszustande es vorhanden war. Die Calcination ist bei starker Rothgluth so lange fortzusetzen, bis alles Eisen auf das Maximum oxydiert und alles Mangan in Manganoxyduloxyd verwandelt ist. Die Erze, welche als Beimengung kohlensauren Kalk oder Dolomit enthalten, werden ihre an die Kalkerde gebundene Kohlensäure nur langsam verlieren. Das Glühen muss so lange fortgesetzt werden, bis durch solches keine Gewichtsveränderung mehr eintritt.

b. Um die Menge der im Eisensteine enthaltenen kohlensauren Kalk- und Talkerde und daraus die Menge der reinen Erden selbst zu finden, kann man

1. das bei 100° C gut getrocknete, nicht geglühte Erz mit sehr verdünnter Salpetersäure oder mässig starker Essigsäure behandeln, da diese in der Kälte fast nur allein diese Erden angreifen und auflösen. Der ungelöste Rückstand wird sehr gut ausgesüsst und nach gehörigem Trocknen bei 100° C wieder gewogen. Am besten sammelt man den Rückstand auf einem vorher bei 100° C getrockneten und dann gewogenen Filter. Was dann der Rückstand nach dem Trocknen weniger wiegt, ist als Gehalt des Erzes an kohlensaurer Kalkerde oder kohlensaurer Kalk- und Talkerde in Rechnung zu bringen. Für die Praxis erscheint es genau genug, den Verlust nur als kohlensaure Kalkerde anzusehen und danach die Menge der Kalkerde, welche als Schlacke gebender Bestandtheil in Wirkung kommt, zu berechnen. 100 Theile kohlensaurer Kalkerde entsprechen 56,292 Theilen reiner Kalkerde. Oder

2. man behandelt das gut calcinierte Erz ebenfalls mit sehr verdünnter Salpetersäure oder mässig concentrierter Essigsäure, süsst den in ihnen in der Kälte unlöslichen und auf ungewogenem Filter gesammelten Rückstand vollständig aus, trocknet ihn und glüht ihn nach Einäscherung des Filters. Was das calcinierte Erz (nach Abzug des Gewichts der Filterasche) am Gewichte hierbei verloren hat, ist sofort als Schlacke gebender Bestandtheil (kohlensäurefreie Kalkerde) in Rechnung zu bringen.

c. Ein anderer Theil des bei 100° C gut getrockneten Erzes wird mit Königswasser (bei Titan haltigem Eisenstein kann man statt dessen Schwefelsäure nehmen) anhaltend digeriert, bis alle Kalkerde und alles Eisenoxyd aufgelöst ist. Den unlöslichen Rückstand, welcher in vielen Fällen weiss oder doch nur sehr schwach gefärbt erscheinen wird, sammelt man auf ungewogenem Filter, süsst ihn vollständig aus und glüht ihn nach vorgängigem gänzlichen Austrocknen und Einäschern des Filters. Sein Gewicht gibt (nach Abzug der Filterasche) eine zweite Menge der Schlacke gebenden Bestandtheile des Eisenerzes an.

Dieser in Säuren unlösliche Rückstand besteht in den am

Diese Methode **Berthiers**, die Roheisenprobe noch durch die Menge des bei ihr entweichenden Sauerstoffs zu controllieren, wird jetzt in Frankreich, wenigstens bei den Eisensteinsuntersuchungen, welche durch berg- und hüttenmännische Schriften bekannt gemacht sind, fast ganz allgemein befolgt. In Bezug auf Genauigkeit in Bestimmung des wirklich im Eisensteine enthaltenen metallischen Eisens steht sie jedoch der nachfolgenden Methode von **Fuchs** nach. Aber Reductionsschmelzungen bei Ausschliessung aller nicht völlig feuerbeständigen Substanzen und Anwendung von genau gewogenen Mengen Quarz, kohlensaurer Kalkerde und Kieselthon, deren Zusammensetzung man genau kennt, haben noch den Vortheil, dass man dadurch eine Controlle über die Menge und Beschaffenheit der auf obigem Wege ermittelten Schlacke gebenden Bestandtheile im Eisenerze erhält. Hat man nämlich die Zuschläge so gewählt, dass die möglichst leichtflüssigste Schlacke entstehen muss, wenn das durch die dokimastische Untersuchung gefundene Erdenverhältnis richtig ist: so hat man diese Controlle in der Menge und namentlich in der Beschaffenheit der beim Schmelzen entstandenen Schlacke.

Diese Controlle setzt eine genaue Kenntnis der Ofentemperatur beim Versuche voraus. Sowohl hiezu, als auch zur Anstellung der nachfolgenden Beschickungsproben für den Hohofenbetrieb ist eine Einrichtung erforderlich, welche die Erzielung einer stärkeren Hitze erlaubt, als die Ausführung der sub 1. beschriebenen Methode zur Untersuchung auf den Roheisengehalt grade nöthig macht. Ein kräftiges Gebläse für die Esse oder ein sehr scharf ziehender Tiegelofen genügen jedoch vollständig.

Die Methode, welche die genaueste dokimastische Bestimmung des in einem Eisenerze enthaltenen Eisens erlaubt und zugleich gestattet zu ermitteln, in welchem Oxydationszustande sich das Eisen in ihm befindet, ist von **Fuchs** aufgefunden worden. *)

Diese Methode gründet sich darauf, dass chemisch reine Salzsäure, wenn der Luft der Zutritt nicht gestattet wird, gar kein Kupfer aufzulösen vermag, dass sie aber davon, wenn Eisenoxyd hinzukömmt oder vorher schon darin enthalten ist, einen diesem entsprechenden Theil auflöst.

Dabei wird einerseits salzsaures Eisenoxydul oder Eisenchlorür, anderseits salzsaures Kupferoxydul oder Kupferchlorür gebildet. Wenn man nun eine genau gewogene Menge reines Kupfer (siehe oben Pag. 85.) in eine Auflösung von Eisenchlorid

*) **Erdmann's** Journal für praktische Chemie, Bd. XVII. 160. u. Bd. XVIII. 495. oder **Dingler's** polytechn. Journ. Bd. LXXIII, Heft 1.

einträgt und so lange kocht, bis sich kein Kupfer mehr auflöst, die Flüssigheit dann abgiesst *) und das unaufgelöste Kupfer mit Wasser gut abwäscht, trocknet und wiegt, so erfährt man durch den Gewichtsunterschied, wieviel Kupfer aufgelöst ist.

Hiermit hat man Alles, was man zur Bestimmung des in der Salzsäure aufgelösten Eisenoxydes braucht, denn man darf nur mit der Aequivalentenzahl des Eisenoxydes (welche Fuchs zu 40 annimmt, weil er glaubt, dass es am richtigsten ist, für das Aequivalent des Eisens 28 zu rechnen) die aufgelöste Menge Kupfer zu multiplicieren und das Produkt mit dem Aequivalent des Kupfers (= 31,7) zu dividieren. Der Quotient zeigt die Menge des Eisenoxydes an, welches in der Auflösung befindlich war. Will man das dem Eisenoxyde entsprechende metallische Eisen wissen, so darf man nur für das Aequivalent des Eisenoxydes (= 40) die des Eisens (= 28) einsetzen. Die Rechnung bleibt übrigens die nämliche.

Dieses sehr einfache Verfahren liefert nur in dem Falle unrichtige Resultate, wenn Arseniksänre vorhanden ist oder sich gebildet hat, weil diese das Kupfer ebenfalls oxydiert und so eine Auflösung desselben in Salzsäure veranlasst. Hält das Eisenerz aber Titan, so muss die Zersetzung der sauren Eisenchloridlösung durch Kupfer nicht in der Siedehitze, sondern in einer niedrigen Temperatur ausgeführt werden, weil die Titansäure in der erhöheten Temperatur Sauerstoff an das Kupfer abgibt, sich in Titanoxydul umändert und als solches in Salzsäure auflöst. In einer niedrigen Temperatur findet die Reduction der Titansäure zu Titanoxydul durch Kupfer nicht statt, daher wird auch das Kupfer dann durch die Titansäure nicht oxydiert und von der Salzsäure auch nicht aufgelöst werden. Die gewöhnlichen Beimengungen der Eisenerze üben keinen nachtheiligen Einfluss aus und hindern eine genaue Bestimmung des Eisengehaltes nicht. Kieselerde, Thonerde, Kalkerde, Talkerde, Titanoxyd (bei der Zersetzung in niedriger Temperatur) Manganoxydul, Phosphorsäure und Schwefelsäure können ohne Nachtheil vorhanden sein, indem in diesem Fall nicht mehr

*) Sie kann wieder zur Darstellung von reinem Kupfer benutzt werden.

und nicht weniger aufgelöst wird, als wenn sie nicht vorhanden sind. Kupfer oder ein Kupferoxydsalz (Kupferchlorid) würden, wenn sie vorhanden sein sollten, natürlich ein falsches Resultat zur Folge haben.

Fuchs bezeichnet als Vorsichtsmassregeln zur Ausführung dieser dokimastischen Probe:

1. die Anwendung eines reinen Kupfers. 100 Theile Eisenoxyd verlangen 80 Theile Kupfer und 100 Theile metallisches Eisen 114 Theile desselben. Die Erfahrung zeigt, dass es gut ist, etwas mehr Kupfer zuzusetzen, um das zurückbleibende Kupfer, ohne solches zu zerreissen und zu zerbröckeln, gut abwaschen zu können.

2. die Salzsäure, welche rein und ziemlich concentriert sein muss, im Überschusse anzuwenden; einmal damit sie während der Operation, bei welcher immer ein grosser Theil verdampft wird, bis an das Ende in hinreichender Menge vorhanden sei, dann auch, damit das sich bildende Kupferchlorür durch sie aufgelöst erhalten werde. Man kann auch nöthigenfalls gegen das Ende der Operation etwas Salzsäure nachtragen; am besten in erwärmtem oder mit heissem luftfreiem Wasser versetztem Zustande, vorausgesetzt, dass man nicht Titansäure in der Auflösung erwartet.

3. hat man dafür zu sorgen, dass alles Eisen auf das Maximum der Oxydation gebracht ist, bevor das Kupfer eingetragen wird, weil sonst der Eisengehalt unrichtig zu niedrig gefunden werden würde. Salpetersäure ist dazu nicht anzuwenden, weil ein Überschuss derselben, selbst wenn man die Flüssigkeit bis zur Trockne abdampft, nicht ganz entfernt werden kann und durch sie dann ein Theil des Kupfers aufgelöst werden würde. Am bequemsten bewirkt man die Oxydation durch einen hinreichenden Zusatz von chlorsaurem Kali. Man wendet dieses Salz in Krystallen und nicht in Pulverform an, weil sonst die Einwirkung zu heftig ist, ein starkes Aufwallen der Flüssigkeit erfolgt und viel chlorige Säure wirkungslos verloren geht. Hierauf wird die Flüssigkeit zum Sieden gebracht und einige (3—4) Minuten darin erhalten, um alles Chlor oder Chloroxyd zu verflüchtigen. Wenn die Flüssigkeit dann so weit abgekühlt

ist, dass sie nicht mehr siedet, kann man das Kupfer eintragen. Wenn man aber Titan in der Auflösung erwartet, so darf der Zusatz des Kupfers erst nach dem völligen Abkühlen geschehen. Rathsam ist es jedoch, besonders wenn viel Eisenoxydul vorhanden war, sich vor dem Einbringen des Kupfers zu überzeugen, ob es vollständig in Eisenoxyd verwandelt worden. Dieses geschieht dadurch, dass man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen von der Flüssigkeit herausnimmt und in eine geringe Menge einer Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt. Wird diese dadurch braun, so kann man überzeugt sein, dass sich alles Eisen auf dem Maximum der Oxydation befindet; wird sie aber bläulich, so ist es ein Zeichen, dass noch Eisenoxydul (Eisenchlorür) vorhanden.

4. Während der Operation ist dafür zu sorgen, dass die Luft nicht einwirken kann. Deshalb muss man, wenn das Kupfer eingetragen ist, die Flüssigkeit so schnell als möglich zum Sieden bringen und dieses ohne Unterbrechung fortsetzen. Darum muss man auch die Operation in einem Kolben vornehmen, der aber doch ziemlich geräumig sein muss, damit nicht bei dem bisweilen stattfindenden Aufstossen der Flüssigkeit etwas hinausgeschleudert wird. Ist Titansäure vorhanden, so erfolgt die Zersetzung am besten in einem verschlossenen Kolben in niedriger Temperatur.

5. Als Kennzeichen für die Beendigung der Operation dient die Farbe der Flüssigkeit. Bald nachdem das Kupfer zugesetzt worden, wird sie dunkelbraun; nach einiger Zeit hellt sie sich aber auf und wird blassgelblich grün. Wenn man bei fortgesetztem Kochen keine weitere Veränderung bemerkt, so kann man die Operation für beendigt ansehen. Bei der darauf folgenden Verdünnung mit Wasser muss sie sich wasserklar zeigen.

6. Um die Auflösung von dem unaufgelösten Kupfer zu entfernen, giesst man ausgekochtes heisses Wasser zu und füllt den Kolben ganz damit an. Dann giesst man sogleich alles ab und wiederholt dieses noch einmal. Zuletzt wird das rückständige Kupfer, welches, wenn die Zersetzung nicht in niedriger Temperatur geschah, gewöhnlich einen bräunlichen oder schwärzlichen Anflug hat, mit Wasser sehr sorgsam abgewaschen. Bei

dieser Reinigung kann man zweckmässig weiche weisse Leinwand oder eine Zahnburst, mit welcher man das Kupfer gut und etwas stark abwischt, benutzen. Das Kupfer wird bei mässiger Stubenofenwärme rasch getrocknet und dann ausgewogen.

Um nun nach dieser Methode den wirklichen Eisengehalt eines Eisenerzes zu bestimmen, wird es mit reiner concentrierter Salzsäure in der Siedehitze so lange behandelt, bis die Säure nichts weiter auszieht; die Auflösung mit etwas Wasser verdünnt, filtriert und der etwaige Rückstand vollständig ausgesüsst. Mit der erhaltenen gesammten Flüssigkeit wird dann die Probe unter Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt.

In sehr vielen, ja selbst in den meisten Fällen genügt zur Bestimmung des in Säuren unlöslichen, Schlacke gebenden Rückstandes ein anhaltendes Digerieren des Eisenerzes mit Salzsäure. Wo dieses der Fall ist, wird man, soll noch eine genauere Eisenbestimmung vorgenommen werden, die Anwendung des Königswassers sehr zweckmässig vermeiden und statt dessen nur chemisch reine Salzsäure benutzen, da man dann die bei der Bestimmung des unlöslichen Rückstandes Pag. 257. sub c. gewonnene Lösung auch noch zu der Behandlung mit metallischem Kupfer verwenden kann.

Sind in dem Eisenerz Eisenoxyd und Eisenoxydul zugleich enthalten und will man die Menge eines jeden bestimmen, so muss der Versuch zweimal gemacht werden; einmal vor der Oxydation und zum zweiten Male nach derselben. Bei dem ersten Versuche findet man nur die Menge des Eisenoxydes, welche bereits im Eisenerze enthalten war, weil das Kupfer nur das Eisenoxyd, aber nicht das Eisenoxydul in der Auflösung verändert. Zieht man nun die durch den ersten Versuch gefundene Eisenoxydmenge von dem Eisenoxyde ab, welches die Probe bei dem zweiten Versuche nach der Oxydation ergibt: so erfährt man durch den Rest diejenige Oxydmenge, welche auf Eisenoxydul reduciert werden muss, um den Gehalt des letztern im Eisenerze zu finden. 100 Theile Eisenoxyd entsprechen 89,78 Theilen Eisenoxydul. Die Bestimmung der Menge des Eisenoxyduls und Eisenoxyds in einem

Eisenerze wird aber nach dieser Methode fehlerhaft, wenn dasselbe zugleich Manganoxyd oder Manganoxyduloxyd enthält, weil das Manganoxyd Veranlassung gibt, dass sich ein Theil des im Erze vorhandenen Eisenoxyduls während der Auflösung in Salzsäure höher oxydiert. (Vergl. hierüber noch die Manganerzprobe.)

Diese Methode von Fuchs kann nun ausserdem noch zu einer dokimastischen Untersuchung des Stab- und Roheisens auf ihren wirklichen Eisengehalt dienen. Man löst sie in Salzsäure auf, oxydiert durch chlorsaures Kali auf das Maximum, zersetzt durch Kupfer &c.

3. Beschickungsproben für den Hohofenbetrieb.

Man bezweckt bei diesen Untersuchungen durch kleine Schmelzproben zu erfahren, wie sich für den Betrieb des Hohofens gattierte (d. h. unter einander vermengte) und beschickte (d. h. nöthigen Falles noch mit Flusszusätzen versehene) Eisenerze beim wirklichen Verschmelzen in demselben verhalten werden und zwar einmal, ob Schlackenmenge und darstellbarer Roheisengehalt in einem passenden Verhältnisse zu einander stehen, dann aber besonders, ob die zu erwartenden Schlacken einen erwünschten Grad von Schmelzbarkeit haben; oder ist letzteres nicht der Fall, welche erdigen Körper und welche Mengen derselben man am zweckmässigsten der Beschickung zusetzen muss, um dieses Ziel am sichersten und vollständigsten zu erreichen.

Durch den Hohofenprocess will man aus gegebenen Eisensteinen bei dem geringsten Brennmaterialverbrauche die möglich grösste Menge Roheisen erzeugen. Abgesehen von anderen Hülfsmitteln, welcher man sich zur Erreichung dieses Zweckes bedient, richtet sich also die Erreichung desselben einmal nach der Reichhaltigkeit der Beschickung, dann aber auch nach der grössern oder geringern Leichtflüssigkeit derselben. Es kann sehr wohl der Fall eintreten, dass man zu derselben Roheisenproduction aus einer reichhaltigern aber strengflüssigern Beschickung weit mehr Kohlen verbraucht, als aus einer ärmeren aber leichtflüssigeren Beschickung.

Die Beschickungsproben bezwecken nun, diejenige Gattierung und Beschickung aufzufinden, bei denen obiges Ziel am besten erreicht wird. Sie können jedoch für den Hohofenbetrieb selbst nur ein Anhalten geben, keinesweges aber entscheidend sein, weil die Umstände, unter denen die Beschickungsproben nur vorgenommen werden können, von dem wirklichen Betriebe abweichen. Man wird also beim Hohofenbetriebe selbst, ehe man die Beschickung für ihn ganz feststellt, die Schmelzproben fortsetzen müssen. Beim Anlassen des Hohofens wählt man nun — vorausgesetzt, dass man durch einen älteren Betrieb nicht schon im Reinen mit diesen Fragen ist — die durch die Beschickungsproben gefundene passendste Zusammensetzung der Beschickung; untersucht aber dann später durch Änderungen derselben

beim Hohofenbetriebe selbst, ob sie wirklich die angemessenste ist oder ob sie noch modificiert werden muss.

Bevor man die Beschickungsproben beginnt, muss man die Eisensteine sowohl auf den darstellbaren Roheisengehalt, als auch auf die Schlacke gebenden Bestandtheile dokimastisch untersucht haben, wenn man sie nicht aufs Gerathewohl anzustellen und dadurch bis fast ins Unendliche auszudehnen beabsichtigt.

Man hat noch zu beachten, dass etwa 55 Procent Roheisen aus einer Beschickung ziemlich das Höchste ist, was man des übrigen Hohofenbetriebes wegen zulassen kann. Eine Hohofenbeschickung, die weniger als 22—25 Procent Roheisen liefert, möchte nicht mehr vortheilhaft sein.

Es ist gar wohl möglich, dass sich aus den vorhandenen Eisensteinen zwei oder mehrere verschiedene Beschickungen zusammensetzen lassen, von denen die eine z. B. mehr für Rohstahleisen, die andere mehr zum Giessereibetriebe &c. passt und bestimmt ist. Derartige Untersuchungen gehören aber bereits ganz in das Gebiet der Hüttenkunde und diese und ähnliche Fragen müssen bereits erledigt sein, auch muss man bestimmt haben, welche von den Eisensteinsgattungen, über die man verfügen kann, in die Beschickung eingehen sollen, deren zweckmässigste Zusammensetzung man durch die Beschickungsproben suchen will.

Hat man — bedingt durch den Grubenbetrieb, Schwefel- und Phosphorgehalt, Gestehungskosten oder durch ähnliche Umstände — Gründe von dem einen oder dem andern Eisensteine möglichst viel, von einem andern möglichst wenig zur Beschickung zu nehmen: so müssen diese Data vor Anstellung der Beschickungsproben ebenfalls bekannt sein.

Für die Beschickungsproben berücksichtigt man nun dasjenige, was in dem spätern Abschnitte über die Schmelzbarkeit verschiedener Silicate angeführt werden soll, da grade nur dieses zu einer richtigen Mengung (Gattierung) der verschiedenen Eisensteine, wie zur Erkennung des dann noch etwa nöthigen Erdenzusatzes führen kann. Man behält eine möglichst reiche Beschickung und alle sonst wünschenswerthen Nebenbestimmungen fortwährend im Auge und sucht nun die unter den vorhandenen Umständen möglichst leichtflüssige Schlacke.

Alle Beschickungsproben werden in Kohlentiegeln angestellt und wie zu Roheisenproben hergerichtet. Eisenstein und etwa nöthige erdige Flusszusätze werden genau vermengt, aber ihnen niemals Kohlenstaub zugesetzt. Man lässt auch jetzt die dünne bedeckende Lage von Flussspath und Borax zwischen der in den Tiegel gebrachten Beschickung und der überdeckenden Schicht von Kohlenstaub weg. Dass man sich aller Zusätze zu enthalten hat, welche nicht wirklich unter den lokalen Verhältnissen beim Hohofenbetriebe angewendet werden können, versteht sich von selbst.

Die Temperatur, welcher man die Beschickungsproben aussetzt, muss etwas höher sein, als man sie zur Anstellung der gewöhnlichen Proben auf Roheisen bedarf. Eine aus 56 Kieselerde, 14 Thonerde und 30 Kalkerde

bestehende Schlacke muss in ihr leicht und vollständig zum guten Flusse gelangen.

Bemerkt werden muss noch, dass man nicht ängstlich nach einer genauen stöchiometrisch richtigen Zusammensetzung der Schlacken zu streben hat, da Analysen sehr guter Hohofenschlacken nachgewiesen haben, dass nicht immer diejenigen Schlacken die besten sind, welche genau nach einfachen stöchiometrischen Zahlen zusammengesetzt sind; darin aber stimmen alle hüttenmännischen Erfahrungen überein, dass sie für die Richtigkeit dessen Beweise liefern, welches in dem Abschnitte über die Schmelzbarkeit der Silicate angeführt werden wird.

XI. *Proben auf Zinn.*

Das einzige Erz, aus welchem Zinn hüttenmännisch gewonnen wird, ist der Zinnstein.

Hat man es nur mit der Untersuchung eines Erzes zu thun, welches ausser sehr wenig Erden nichts als Zinnoxyd enthält, so ist die dokimastische Probe sehr einfach, da man nur eine Reduction im Kohlentiegel vorzunehmen hat und dabei eines Flusszusatzes zur Schlackenbildung bedarf. Dieser Zusatz kann in 5—25 Procent Boraxglas bestehen, dem man auch wohl noch einige Procente Pottasche oder schwarzen Fluss zufügt.

Die Reduction muss in einer genügend andauernden hohen Temperatur geschehen und ist deshalb die Schmelzung in einem sehr scharf ziehenden Windofen oder vor dem Gebläse vorzunehmen. Eine 3/4—1 1/4 Stunde anhaltende Weissgluth genügt.

Der Erfolg dieser Probe kann zuverlässig genannt werden, wenn sich die Schlacke in sehr dünnflüssigem Zustande befunden hat und das Zinn zu einem einzigen Korne zusammengeflossen ist.

Ist der Zinnstein nur so fein und in so geringer Menge in rein erdige Fossilien eingesprengt, (wenn man z. B. Erze oder Schlieche hätte, in denen man etwa nur 1 Procent oder weniger Zinn zu erwarten hat,) dass man bei einem derartigen Erze eine ganz unverhältnismässige Menge Erden zu verschlacken haben würde: so kann man ein solches Erz nicht sogleich der Reduction unterwerfen, sondern man muss vorher eine mechanische

Trennung und Anreicherung (Aufbereitnng) mit ihm vornehmen. Es wird zu diesem Zwecke eine gewogene grössere Quantität zum feinsten Pulver zerrieben und die erdigen Theile dann mit Wasser abgeschlämmt, welches bei gehöriger Vorsicht ganz gut, etwa in einem Glascylinder, geschehen kann, ohne dass man einen merkbaren mechanischen Verlust von dem specifisch schwerern Zinnstein zu befürchten hat. Der so concentrierte Erzschliech wird wieder völlig getrocknet und gewogen und dann erst von ihm zur Reductionsprobe genommen. Aus dem durch letztere Probe gewonnenen Resultate wird dann der Gehalt des ursprünglichen Erzes berechnet.

In sehr vielen, ja wohl in den meisten Fällen brechen aber ausser den erdigen Mineralien mit dem Zinnsteine noch Schwefelkies, Arsenikkies, Kupferkies, Spiessglanz, Wolfram, Blende, Molybdänglanz, Zinnkies, Eisenocher, Magneteisenstein, Rutil, Speisskobalt &c. ein, und durch diese Einmengungen wird dann eine Zinnprobe mit den unter solchen Umständen entstehenden Zinnerzen und Zinnschliechen in der angegebenen Art unmöglich. Es kann bei sehr geringem Zinngehalte zwar ebenfalls hier eine vorgängige mechanische Concentration nöthig werden; der auf solche Weise angereicherte Schliech wird aber immer von den oben genannten metallischen Beimengungen so viel zurückhalten, dass er nicht mehr wie ein reiner Zinnstein bei der Zinnprobe behandelt werden kann.

Eine genaue dokimastische Untersuchung von Erzen, welche von oben genannten Einmengungen enthalten, auf allein trocknem Wege ist nicht möglich und man muss theilweise, wie weiter unten gezeigt werden soll, den nassen Weg mit zu Hülfe nehmen.

Wollte man solche Erze ungeröstet einem reducierenden Schmelzen unterwerfen: so würde theils Zinn mit in den Schlacken bleiben, theils das ausgeschiedene Zinn gar sehr, namentlich durch Arsenik, verunreinigt sein. Eine vorgängige Röstung ergibt sich demnach als eine unerlässliche Vorbereitung, um alle dadurch zu verflüchtigenden Körper zu entfernen und eine Störung durch sie für die weitere Behandlung der Probe zu verhüten. Diese Röstung wird wie gewöhnlich ausgeführt. Man

hat sie so lange fortzusetzen, bis die Probe bei einem neuen Zusatze von Kohlenstaub im glühenden Zustande keinen Geruch mehr entwickelt und bis sie nach vollständigem Verbrennen der Kohle fein zerrieben keine glänzenden Theile von Schwefel- oder Arsenikmetallen mehr zeigt. Sollte das Erzpulver durch nicht völlig gut geleitete Röstung etwas weniges zusammengesintert sein, so muss es zerrieben und von neuem einer Röstung unterworfen werden.

Zur Reduction eines solchen abgerösteten Erzes sind nun in den ältern Probierbüchern im Allgemeinen zwei Wege vorgeschlagen: entweder eine Reduction bei niedriger Temperatur nach Art der bleioxydhaltigen Bleiproben oder eine Reduction bei hoher Temperatur nach Art der Roheisenproben in Kohlentiegeln und zwar bei Weissgluth entweder im Windofen oder vor dem Gebläse.

Im ersteren Falle, bei Anwendung einer starken Rothgluth, sind dann als Zuschläge und Flussmittel schwarzer Fluss oder schwarzer Fluss und Borax, auch wohl schwarzer Fluss mit Zusatz von rohem Fluss oder Weinstein in abweichender Menge, mit oder ohne Zusatz von Pech oder Harz und bald mit bald ohne Kochsalzdecke vorgeschrieben.

Im letzteren Falle stimmen die Vorschriften eben so wenig überein. Im allgemeinen sind aber dann strengflüssigere Zuschläge oder die leichtflüssigern in geringerer Menge vorgeschrieben. Lampadius z. B. will das Erz unter der Muffel zuletzt mit Kohlenstaub abrösten, dann sorgfältig auswaschen und 1 Centner mit $\frac{3}{4}$ Centner Boraxglas und $\frac{1}{2}$ Centner gebranntem Kalk mit Leinöl zu einem Teige anmachen und solchen im Kohlentiegel vor dem Gebläse bei steigender Hitze schmelzen. Nach Wehrle soll 1 Centner geröstetes Erz mit 5—10 Procent Borax, eben so viel calcinierter Soda und 5 Procent Pech vermengt im Kohlentiegel, im Windofen oder in der Esse bei einstündiger Weissgluth geschmolzen werden.

Hollunder's Vorschrift, die 1 Centner des abgerösteten Probemehls mit 3 Centner schwarzen Flusses (aus 3 Theilen Weinstein und 1 Theil Salpeter bereitet) und 1 Centner Borax vermengt, mit Kochsalz bedeckt in einfacher Probiertute $\frac{1}{4}$ Stunde dem stärksten Feuergrade eines gut ziehenden Windofens ausgesetzt haben will, liegt fast zwischen beiden Methoden in der Mitte, nähert sich aber mehr dem Verfahren nach Art der Bleiproben.

Man hat auch vorgeschlagen, wenn das Erz nicht schon viel Kieselerde enthält und besonders wenn durch die Röstung viel Eisenoxyd entstanden ist, einige Procente Quarz oder 1—$1\frac{1}{2}$ Schweren von nicht sehr leichtflüssigem Glase zuzusetzen.

Nach diesen verschiedenen Methoden erfolgt nun zwar ein Zinnkorn, allein gegen die Richtigkeit der erhaltenen Resultate müssen im allgemeinen wesentliche Einwendungen gemacht werden, weil die Methoden nach Art der Bleiproben, vorausgesetzt, dass namentlich Arsenik durch die Röstung

bis auf unbedeutende Spuren entfernt ist, zwar im Allgemeinen ein reines Zinnkorn liefert, aber nicht alles Zinnoxyd aus den Schlacken reducieren und den Gehalt um mehr oder weniger zu niedrig und zwar mitunter um ein ganz bedeutendes (10 Procent und mehr) zu geringe angeben. Die Methoden bei hoher Temperatur liefern dagegen ein unreines, namentlich eisenhaltiges Zinnkorn und müssen daher, wenn die Reduction des Zinnoxydes vollständig erfolgt ist, den Gehalt zu hoch angeben.

Das bei der Röstung des Erzes entstandene oder schon vorher in ihm enthaltene Eisenoxyd kann nun zwar durch Kieselerde oder kieselerdereiches Glas zum Theil verschlackt werden; doch können diese Zuschläge bei weitem nicht völlig behindern, dass sich dasselbe nicht auch theilweise reducicrt und von dem Zinne aufgenommen wird. Ausserdem kann durch einen zu grossen Zusatz von Kieselerde ein theilweises Verschlacken des Zinnoxydes veranlasst werden.

Das durch die Röstung bei Vorhandensein von kupferhaltenden Beimengungen entstandene Kupferoxyd geht unvermeidlich zum grössten Theile in das Zinn über. Auch steht durch die Röstung Antimon, Arsenik &c. nicht ganz zu entfernen und wird dann auch von diesen Metallen etwas in das Zinnkorn geführt.

Wenn man in den Fällen, in denen man ein unreines Zinnkorn erhalten hat, auch einige Procente bei der Resultatsangabe in Abzug brächte, so würde eine solche Gehaltsangabe doch kein Zutrauen verdienen können, da man zur Abschätzung dieses Mehrgewichts kein sicheres Anhalten hat. Eben so wenig ist es zulässig, die Probe einmal nach Art der Bleiproben und einmal bei hoher Temperatur anzustellen und für die Gehaltsangabe aus beiden Resultaten das Mittel zu nehmen.

Einige Probierer haben nun für die Anwendung der von ihnen empfohlenen Methode der Reduction bei hoher Temperatur vorgeschrieben, zwischen die Röstung und die Reduction ein mechanisches Abschlämmen der durch die Röstung gebildeten Oxyde von dem specifisch schwerern Zinnsteine einzuschalten. Dieses entspricht jedoch dem vorgesetzten Ziele der Darstellung eines reinen Zinnkorns nicht genügend, da sich ein vollständiges Wegschlämmen der Oxyde ohne Verlust von Zinnstein nicht ausführen lässt. Auch durch ein Ausziehen mit dem Magnete lässt sich nicht alles oxydierte Eisen fortschaffen.

Um diese fremden Metalle unschädlich für das Resultat der Zinnprobe zu machen, bleibt nur übrig, sie mit Hülfe des nassen Weges vor der Reduction wegzulösen. Dies wird dadurch ausführbar, dass der Zinnstein von Säuren nicht angegriffen wird.

Berthier hat nun vorgeschrieben, das ungeröstete Erz mit einem Überschusse von Königswasser einige Minuten zu kochen und den auf dem Filter gesammelten und getrockneten Rückstand nach dem Einäschern des Filters im Kohlentiegel wie eine Eisensteinsprobe zu behandeln.

Plattner schreibt für seine quantitative Zinnprobe vor dem

Löthrohre vor, das todt geröstete Erz mit Salzsäure zu digerieren, bevor man es der Reduction unterwirft.

Letzteres Verfahren scheint mir auch für die hüttenmännische Zinnerzprobe am angemessensten zu sein. Da Zinnkies von Königswasser angegriffen wird, so müsste nach der Vorschrift von Berthier bei Vorhandensein desselben im Zinnerze das Resultat der Zinnprobe fehlerhaft ausfallen.

Durch die Röstung oxydiertes Eisen, Mangan, Kupfer, Zink und Arsenik werden durch die Salzsäure völlig weggenommen und zum grössten Theile auch das Antimon. Durch die Röstung werden zwar Wolfram und Titan gar nicht und Molybdän nur zum geringen Theile fortgeschafft, auch bleiben bei der Behandlung des gerösteten Erzes mit Salzsäure die ersteren beiden ganz und letzteres fast ganz ungelöst beim Zinnsteine zurück, aber sie wirken nicht weiter auf das Zinnausbringen ein, da sie bei der nachfolgenden reducierenden Schmelzung von dem alkalischen Flussmittel aufgelöst werden.

Durch die Digestion mit Salzsäure kann das mit dem Zinnoxyde im Zinnsteine chemisch verbundene oxydierte Eisen und Mangan zwar nicht fortgenommen werden; allein die Menge derselben ist selbst im dunkelsten Zinnsteine nur unbedeutend und ausserdem verschlackt sie sich noch grösstentheils, so dass davon nur eine Spur Eisen ins Zinnkorn geführt wird.

Kommt nun ein durch Röstung und reinigende Digestion mit Salzsäure vorbereitetes Erz bei genügender Kohlenmenge und passendem Flusszusatze in hinlänglich hoher und anhaltender Temperatur zur Reduction, so fallen die Vorwürfe, welche man den frühern Probiermethoden zu machen hatte, von selbst weg, da nun bei vollständiger Reduction das ausgebrachte Zinnkorn durch keine fremden Bestandtheile verunreinigt sein kann.

Soll ein Erz untersucht werden, welches bereits beim grossen Betriebe durch den Gang der Aufbereitung geröstet war, so ist die zum Probieren nöthige Röstung zwar dadurch abgekürzt, aber nicht entbehrlich geworden, da im Grossen die Röstung für die Probe nicht vollständig genug geschehen kann.

Vor der Behandlung mit Salzsäure, die am besten chemisch rein ist, wird die abgeröstete Probe nochmals zart aufgerieben

und mit einer genügenden Quantität Säure hinlänglich lange Zeit in Digestion gelassen. Ein 2—6faches Gewicht Salzsäure ist hinreichend, um durch höchstens ¼—½stündige Digestion alle löslichen Bestandtheile wegzunehmen. Man muss während der Digestion das Erzpulver öfters umrühren oder umschütteln.

Ein neuer Zusatz von Salzsäure müsste bei einer zweiten Digestion ungefärbt bleiben. Man kann aber meistens schon aus dem Ansehen des zurückbleibenden Erzpulvers entnehmen, ob durch die Digestion die löslichen Bestandtheile weggenommen sind. Ob die Digestion in Glas oder Porzellan geschieht ist gleichgültig, nur hat man darauf zu sehen, dass die Dämpfe nicht belästigen und aus dem angewandten Gefässe die gereinigten ungelösten Erztheilchen sich leicht vollständig wegnehmen und mittelst eines kleinen Tuschpinsels oder der Fahne einer Feder abspühlen lassen.

Man kann nach beendigter Digestion die Lösung vorsichtig abgiessen und das Erz eben so in dem Digeriergefässe mit Wasser aussüssen. Auch kann man, hat man zur Digestion eine kleine Porzellanschaale gewählt, das Erz in ihr nach dem Abgiessen des Aussüsswassers langsam trocknen. Am sichersten verfährt man jedoch, wenn man nach der Digestion das Erzpulver auf ein Filter bringt und mit heissem Wasser auswäscht. Nach dem Trocknen wird alles möglichst rein vom Filter abgenommen und sodann das Filter in einem leicht bedeckten Tiegel am besten unter der Muffel vorsichtig verbrannt. Was noch am Filter von dem Erzpulver anhaftete, wird mit der Filterasche jetzt aus dem Tiegel mittelst einer Feder zu der übrigen Probe gebracht, welche nun zur Reduction vorbereitet ist.

Die Erfahrung hat mir gezeigt, dass wenn man diese Reduction in Kohlentiegeln vornimmt, man leicht der Gefahr ausgesetzt ist, dass der ganze Zinngehalt nicht zu einem einzigen Korne zusammenfliesst, sondern an den Wänden zwischen Schlacke und Kohlentiegel selbst bei guter flüssiger Schlacke einzelne kleine Zinnkörnchen hängen bleiben. Es ist daher zweckmässiger, die Reduction in einem nicht mit Kohle ausgefutterten, einfachen Thontiegel vorzunehmen. Als Flussmittel

dabei dient auf 1 Centner Erz 1 bis 2 Centner schwarzer Fluss oder eben so viel Pottasche mit einigen Procenten Kohlenstaub vermengt und 25—40 Procent Borax; sie werden nach genauem Zusammenmengen mit einer starken Lage Kochsalz bedeckt.

Um völlig sicher zu sein, dass alles Zinnoxyd reduciert wird und nicht zum Theil als solches in der Schlacke aufgelöst bleibt; so wie auch, um zu verhüten, dass sich nicht von dem so leicht oxydablen Zinn, nachdem es bereits hergestellt war, ein Theil durch etwa zutretende Luft, (welche nicht vollständig abgehalten werden kann, da man den bei der Reduction sich entwickelnden Gasen einen Ausweg lassen muss,) von neuem oxydiere: ist es nothwendig für eine grosse Kohlenmenge bei der Reduction zu sorgen. Man könnte dieses nun wohl durch einen starken Zusatz von Kohlenstaub oder besser von Pech, Stärkemehl oder Zucker erreichen, allein diese starke Einmengung kohlehaltiger Körper würde leicht einen guten Fluss der Schlacke und das Ansammeln zu einem einzigen Zinnkorne behindern können. Es ist daher zweckmässiger auf die wie oben vorgerichtete Probe zunächst einen runden geschnittenen Kohlendeckel (wie auf eine beschickte Eisensteinsprobe) zu legen und nun den Tiegel mit einem Thondeckel zu versehen, der etwas, aber nicht luftdicht auflutiert wird. Da die Reduction des Zinnoxydes, eben so wie bei den Eisensteinsproben die Reduction des Eisenoxydes, durch das im Tiegel entstehende Kohlenoxydgas bewirkt wird: so ist eine unmittelbare Berührung von Zinnoxyd und Kohle nicht erforderlich und da nun der Kohlendeckel nach beendigter Schmelzung bei weitem nicht völlig verzehrt ist, so hat man hierdurch die Überzeugung, dass die Probe stets mit einer passenden reducierenden Atmosphäre in Berührung und von einer solchen umgeben gewesen ist.

Der Tiegel wird in einem scharf ziehenden Windofen oder vor dem Gebläse einer 1—5/4 stündigen Weissgluth ausgesetzt. Ist das Gebläse sehr kräftig, so genügen schon 3/4 Stunden oder noch weniger und man hat dann das Schmelzen nicht unnöthig zu lange fortzusetzen, weil sonst zu besorgen ist, dass das alkalische Flussmittel die Tiegelwände durchfresse.

Vor dem Aufschlagen des Tiegels muss man diesen voll-

ständig erkalten lassen, da das Zinnkorn im Tiegel sehr lange flüssig bleibt.

Die Reinheit des ausgebrachten Zinnkorns lässt sich erkennen durch seine eigenthümliche zinnweisse Farbe, seine Dehnbarkeit, welche durch Beimischungen von Kupfer, Eisen, Arsenik und Antimon verringert wird; ferner durch sein Verhalten gegen den Magnet, da feine Spähnchen von Zinn, welches Eisen enthält, wenigstens unter Wasser dem Magnete etwas folgsam sind. Zeigt sich das ausgebrachte Zinnkorn nicht als reines Zinn, so ist die Probe zu verwerfen und eine neue zu beginnen, bei welcher man dann beim Rösten und Digerieren sorgfältiger zu verfahren hat. Zeigt sich das Zinnkorn rein und stimmen gut geschmolzene Probe und Gegenprobe, so verdient das auf diesem Wege erhaltene Resultat Vertrauen.

Enthält das zu untersuchende Erz Zinnkies, so wird dieser mit den übrigen Schwefelmetallen durch die Röstung zerstört und da das gebildete Zinnoxyd wie der natürlich vorkommende Zinnstein von Salzsäure unangreifbar ist, so wird durch die Reduction der Zinngehalt des Zinnkieses mit gewonnen.

Körper, welche neben Eisensilicaten das Zinn ganz oder theilweise als Zinnsilicat enthalten, wie z. B. beim Verschmelzen der Zinnerze gefallene schwarze schwere Schlacke, geben bei der dokimastischen Probe kein genaues Resultat. Eine Behandlung mit Salzsäure würde nicht den beabsichtigten Zweck erreichen lassen. Behandelt man solche Schlacken nach Art der Bleiproben, so erhält man entweder gar kein oder doch zu wenig Zinn; behandelt man sie nach Art der Eisensteinsproben in hoher Temperatur und Kohlentiegel, so erhält man Legierungen aus Zinn und Eisen, die jedoch keine constante Zusammensetzung zeigen. Keine Reductionsmethode liefert hier richtige Resultate. In diesem Falle muss man daher, soll der Zinngehalt genau erforscht werden, die Hülfe der analytischen Chemie in Anspruch nehmen.

Enthält ein Probiergut ausser Zinnoxyd noch Blei (ist es z. B. eine Emaille) oder Wismuth, so steht zwar der ganze Zinngehalt durch die dokimastische Probe abzuscheiden, aber weder Blei noch Wismuth lassen sich vollständig durch die angegebene vorgängige Digestion mit Salzsäure entfernen. Das

ausgebrachte Zinnkorn wird blei- und wismuthhaltig ausfallen. Will man dennoch aus dem so verunreinigten Zinnkorne den Zinngehalt bestimmen, so muss es mit chemisch reiner Salpetersäure digeriert werden. Das entstandene Zinnoxyd wird vollständig ausgewässert (ist Wismuth zugegen, so muss dieses mit wässrigem Alkohol geschehen), gesammelt, getrocknet, geglüht und gewogen.

100 Theile Zinnoxyd enthalten 78,616 Zinn.

In den Zinnlegierungen, welche im gemeinen Leben benutzt werden, lässt sich der Zinngehalt durch eine dokimastische Probe nicht bestimmen. Die Bestimmung des Zinngehalts in denselben geschieht leicht und sicher auf analytischem Wege.

Wenn es bei aus Zinn und Blei bestehenden Legierungen nur auf eine annähernde Gehaltsbestimmung ankömmt, so kann man solche aus dem specif. Gewichte der Legierungen berechnen. Kupffer *) hat nach seinen genauen Versuchen das specif. Gewicht solcher Legierungen wie folgt ermittelt:

Legierungsverhältnisse	Specif. Gewicht	Legierungsverhältnisse	Specif. Gewicht
1 Thl. Zinn + 1 Thl. Blei	8,8640	1 Thl. Zinn + 4 Thl. Blei	10,1832
2 - - + 3 - -	9,2653	3 - - + 2 - -	8,4973
1 - - + 2 - -	9,5535	2 - - + 1 - -	8,2669
2 - - + 5 - -	9,7701	5 - - + 2 - -	8,1094
1 - - + 3 - -	9,9387	3 - - + 1 - -	7,9942
3 - - + 7 - -	10,0734	Bestes Englisches Zinn . .	7,2911
		Bestes Englisches Blei . .	11,3305

Das angegebene specif. Gewicht ist auf das specif. Gewicht des Wassers bei 4,1° bezogen. Man hat sehr darauf zu sehen, dass die hydrostatisch zu untersuchende Legierung dicht gegossen ist und keine Löcher und Poren enthält.

XII. Proben auf Nickel.

Zur Darstellung des Nickels, gewöhnlich für die Argentanfabrikation bestimmt, werden entweder die reinen Nickelerze, auch wohl nickelhaltige Arsenikkiese oder die auf den Blaufarbenwerken fallenden Speisen benutzt. Diese Körper kommen

*) Karstners Archiv für die gesammte Naturlehre, Bd. 8, S. 331. Aus diesen Versuchen geht auch hervor, dass Zinn und Blei, wenn man sie mit einander verbindet, ein grösseres Volum annehmen, als der Rechnung nach sein dürfte, daher ein geringeres specif. Gewicht zeigen. Nur wenn man 2 Raumtheile Zinn mit 1 Raumtheil Blei verbindet, so findet weder Zusammenziehung noch Ausdehnung statt; das specif. Gewicht der Legierung ist dann 8,6375.

daher vorzugsweise, seltener dagegen anderweitige Hütten- und Kunstprodukte als Probiergut auf Nickel in Betracht. Eine mehr als technisch brauchbare Genauigkeit gewähren die Methoden zur Bestimmung des Nickelgehaltes nicht. Wo es auf völlig genaue Ermittelung desselben ankömmt, sowohl in einem der obigen Körper, so wie besonders auch in anderen Hüttenprodukten, in denen Nickel mitunter nur in sehr geringen Mengen enthalten ist, muss auf rein analytischen Wegen verfahren werden.

Eine brauchbare Nickelprobe auf trocknem Wege war früher nicht allgemein bekannt und erst in neuester Zeit hat Plattner die Probierkunst mit einer solchen bereichert. Einzelne Nickelfabrikanten waren schon früher im Besitz einer Nickelprobe auf trocknem Wege, welche von der Methode Plattner's völlig abweicht und die in einer Ausscheidung des Nickelgehaltes im Kleinen nach derselben Methode besteht, welche man zur Darstellung des Nickels im Grossen befolgt. Ich übergehe sie hier, weil ich mich nicht berufen fühle, eine bislang von den Nickelfabrikanten geheim gehaltene praktische Nickeldarstellung zu veröffentlichen, dann auch weil mich einige Versuche nach der Methode von Plattner überzeugt haben, dass letztere Behufs der Quantitätsbestimmung des Nickels die vorzüglichere ist und sie mit Recht den Nickelfabrikanten als Controlle für ihr Ausbringen und ihre Verluste empfohlen werden darf, wenn sie auch nicht füglich als Betriebsprobe für ihre Fabrication von ihnen angenommen werden kann.

Alle dokimastischen Nickelproben auf nassem Wege sind, vorausgesetzt dass das Probiergut kein Kupfer oder grössere Mengen Antimon enthält, umständlicher, als die von Plattner angegebene Methode, ohne dass sie auf einen grössern Grad von Genauigkeit Anspruch machen dürfen. Sie sind deshalb, ausser etwa als Controllproben, nur in einzelnen Fällen vorzuziehen, einmal wenn in einem Erze, Speise &c. ausser Nickel noch nutzbare Mengen Kobalt enthalten sind und solche zugleich mit bestimmt werden sollen; dann aber auch, wenn das Probiergut ausser Nickel noch Kupfer oder grössere Mengen Antimon enthält, da in diesen Fällen die trockne Probe ungenügend wird und doch der nasse Weg mit zu Hülfe genommen werden muss.

Plattner*) theilt die auf Nickel zu probierenden Substanzen in Bezug auf seine Probe in drei Klassen ein:

1. in solche, in denen das Nickel metallisch mit Arsenik und gewöhnlich noch mit mehr oder weniger Arsenikkobalt verbunden den Hauptbestandtheil ausmacht und die ausserdem von Kupferverbindungen und erdigen Gemengtheilen frei sind. Hierhin gehört der Kupfernickel, der Weissnickelkies, der Speisskobalt, der neben Arsenikkobalt als Hauptbestandtheil oft mehr oder weniger Nickel enthält, und von den Hüttenprodukten die Kobaltspeise;

2. in solche, in denen das Nickel entweder metallisch mit Arsenik oder als Oxyd mit Arseniksäure verbunden ist, diese Verbindungen aber nur einen Bestandtheil der Substanz ausmachen; z. B. aufbereitete Nickelerze, welche noch mit erdigen Gangarten gemengt sind, so wie Bleispeise, die viel Arsenikeisen und ausserdem noch verschiedene Schwefelmetalle enthält; und

3. in solche, in denen das Nickel entweder vollständig oder nur zum Theil an Schwefel gebunden ist. Hierher ist der Haarkies und Nickelglanz zu rechnen. Auch würden solche Körper, welche das Nickel grösstentheils als freies Oxyd enthalten, z. B. bereits abgeröstete Nickelerze oder Speisen, hierher gehören.

Plattner's Probiermethode stellt den Nickelgehalt eines Probiergutes nicht als metallisches Nickel dar, sondern erzeugt nur eine constante Verbindung von Arsenik und Nickel, aus welcher sich die Menge des letzteren berechnen lässt. Sie setzt zugleich voraus, dass das Probiergut das Nickel als Arsenikmittel enthalte oder dass das Nickel durch eine vorbereitende Arbeit zunächst erst mit Arsenik verbunden werde.

Das Probierverfahren beruht nun darauf, dass man durch ein oxydierendes Schmelzen alle diejenigen mit Arseniknickel verbundenen Metalle, welche leichter oxydierbar sind, als das Arseniknickel, nach ihrer verschiedenen Oxydationsfähigkeit der Reihe nach durch einen Zusatz eines leicht schmelzbaren Glas-

*) Bergwerksfreund Bd. VI, Pag. 113 u. f. Absichtlich wird hier Plattner's Methode fast ganz mit dessen eignen Worten angegeben.

nickel verschlackt wurde, sich bis in die Schlacke hineingezogen hat. Dieser apfelgrüne Überzug oder Schuppen sind nun das Zeichen, dass man es jetzt nur noch mit Arseniknickel zu thun hat, welches aus 2 Atomen Nickel und 1 Atom Arsenik besteht. Der Verlust an Nickel, welcher durch eine solche Verschlackung entsteht, ist, wenn man vorsichtig genug verfährt, nur unbedeutend. Es muss bei einem hohen Nickelgehalte die ganze Oberfläche des Metallkorns apfelgrün überzogen sein und dieser Überzug kann sich noch bis in die Schlacke herabziehen, wenn der Verlust an Nickel ½ Procent betragen soll.

Die Verbindung von 1 Atom Arsenik und 2 Atomen Nickel besteht in 100 Theilen aus

38,866 Arsenik und

61,134 Nickel, wofür man, um den Fehler auszugleichen, welcher durch die Verschlackung eines geringen Theils Nickel entsteht, 38 Arsenik und 62 Nickel rechnen kann.

Dass die bei der Probe erhaltene Verbindung wirklich aus 1 Atom Arsenik und 2 Atomen Nickel besteht, davon kann man sich schon empirisch überzeugen, wenn man einen reinen Kupfernickel der Probe unterwirft. Die weitere analytische Untersuchung eines ausgebrachten Korns bestätigt es ausserdem.

Nicht so leicht lässt sich jedoch der Nickelgehalt in einem solchen Probiergute bestimmen, welches zugleich mehr als Spuren von Kupfer enthält, weil dieses Metall beim Arseniknickel mit zurückbleibt, während die anderen Bestandtheile abgeschieden werden. Dahin gehört namentlich die sogenannte Speise, welche sich auf einzelnen Hütten bei der Bleiarbeit als besonderes Produkt ausscheidet. Eine solche Speise besteht sehr häufig aus Arsenikeisen, Arseniknickel und Arsenikkobalt, in veränderlichen Verhältnissen mit mehr oder weniger Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelantimon und Schwefelzink, ausserdem auch mehr oder weniger geringen Silbermengen.

Will man dann den Nickelgehalt auf dokimastischem Wege bestimmen, so muss noch eine weitere Untersuchung des durch die Probe gewonnenen kupferhaltigen Arseniknickels vorgenommen werden.

Die nickelhaltigen Substanzen der 1sten Klasse sind

ohne weitere Vorbereitung dem beschriebenen Verfahren zu unterwerfen.

1 Centner des gepulverten Probierguts wird mit etwa ½ Centner Boraxglas in ein Papier gewickelt und auf einem in der Muffel bereit stehenden, bis nahe zum Weissglühen erhitzten flachen Thonscherben getragen. Die Muffel wird so lange heiss gethan, bis die Probe eingeschmolzen und in eine rotierende oder treibende Bewegung gerathen, auch das Boraxglas ganz flüssig ist.

Bei den Körpern dieser Klasse ist es mit Ausnahme des Speisskobaltes gewöhnlich mit einer Schmelzung abgethan, wobei sich dann auch das z. B. in der Sächsischen Kobaltspeise enthaltene Wismuth ebenfalls mit verschlackt.

Die Probe wird sogleich aus dem Ofen genommen, sobald die angegebenen Kennzeichen für die Beendigung der Operation eintreten. Zeigen sich nach dem Erkalten der Probe auf der Oberfläche des Metallkorns apfelgrüne Flecken von gebildetem arsenigsaurem Nickeloxyde, so ist die Probe als wirklich beendigt anzusehen; ist dagegen das Metallkorn noch mit einem schwarzen Überzuge versehen, so ist dieses ein Beweis, dass noch nicht alles Kobalt abgeschieden ist. In diesem letzteren Falle ist man genöthigt, das von der Schlacke befreite Metallkorn noch einer zweiten oxydierenden Schmelzung mit Borax auszusetzen und zwar so lange, bis alles Kobalt abgeschieden ist. Das zurückgebliebene Arseniknickel darf man nur nach völligem Erkalten von der Schlacke trennen, genau auswiegen und den Gehalt an reinem Nickel berechnen.

Mit den nickelhaltenden Substanzen der 2ten Klasse, sie mögen nun erdige Gemengtheile oder Arsenikeisen und Schwefelmetalle enthalten, muss man erst eine Schmelzung im Tiegel vornehmen, um eine Concentration des Arseniknickels zu bewirken. Substanzen, die nur erdige Gemengtheile enthalten, können ohne weiteres einem solchen Concentrationsschmelzen unterworfen werden; dagegen solche, in denen viel Arsenikeisen und verschiedene Schwefelmetalle vorhanden sind, müssen vorher für sich auf einem Thonscherben vorsichtig abgeröstet werden, damit das Eisen zur Verschlackung vorbereitet und bei

Vorhandensein von Schwefelmetallen der Schwefel zum grössten Theile entfernt wird.

Zu einem solchen Concentrationsschmelzen wird 1 Centner des fein zerriebenen Probierguts abgewogen und solcher entweder sogleich mit den nöthigen Zuschlägen beschickt oder, wenn es erforderlich war, vorher erst vorsichtig abgeröstet. Die rohe oder geröstete Substanz vermengt man nun in einem Tiegel oder einer Probiertute mit 3 Centner schwarzen Fluss, $\frac{1}{2}$ Centner Boraxglas und $\frac{1}{2}$ Centner Bouteillenglas, überdeckt das Gemenge mit Kochsalz und setzt sie einer starken Muffelhitze oder mässigem Windofenfeuer aus.

Die bei der Röstung gebildeten arseniksauren Salze, wie namentlich arseniksaures Nickel- und Kobaltoxyd, so wie die andern leicht reducierbaren Metalloxyde reducieren sich bei dieser Schmelzung und vereinigen sich zu einem Korne, während das Eisenoxyd als Oxydul verschlackt wird. Schmilzt man die Substanz, wenn sie hauptsächlich mit erdigen Gemengtheilen verunreinigt ist, ungeröstet mit obigen Zuschlägen ein, so schmelzen die vorhandenen Arsenikmetalle unverändert zusammen; waren Nickel und Kobalt als arseniksaure Salze vorhanden, so reducieren sich solche bei der Schmelzung zu Arsenikmetallen und es verschlacken sich blos die erdigen Gemengtheile. In beiden Fällen erhält man vollkommen geschmolzene, spröde Metallkönige, in welchen alles in der Probe befindlich gewesene Nickel angesammelt und mit Arsenik und den andern mitreducierten Metallen verbunden ist.

Von Nickelerzen erhält man ein Arseniknickel, welches nur mit Arsenikkobalt, seltener noch mit Arsenikeisen und Schwefelblei verunreinigt ist. Anders verhält es sich aber mit einer Bleispeise. Man bekommt von einer solchen gewöhnlich eine Verbindung von Arseniknickel, Arsenikkobalt, Arsenikeisen, Kupfer, Blei, Antimon, Zink und Schwefel. Der Eisengehalt, welcher sich in einer auf diese Weise concentrierten Speise befindet, ist sehr gering; der Kupfergehalt kann dagegen mehrere Procente betragen und noch höher steigt wohl der Bleigehalt. Der Gehalt an Antimon ist verschieden, in der Regel ist er wie der des Zinks nur unbedeutend. Ebenso verhält es sich auch mit dem Schwefel, welcher bei der Reduction schwefelsaurer Metall-

oxyde, die bei der Röstung gebildet aber nicht zerstört wurden, mit hineingebracht wurde.

Hat man nun bei der Concentration einen Metallkönig erhalten, der frei von Kupfer ist (was man aus der äussern Beschaffenheit der zu probierenden Substanz sowohl als auch in zweifelhaften Fällen durch eine einfache Löthrohrprobe erfahren kann): so darf man denselben nur mit Borax auf einen unter der Muffel bis nahe zum Weissglühen erhitzten flachen Thonscherben setzen und ihn so lange im Feuer behandeln, bis alle mit dem Arseniknickel noch verbundenen Nebenbestandtheile durch Oxydation entfernt sind und nur reines Arseniknickel mit den oben angegebenen Kennzeichen übrig bleibt. Diese Verbindung braucht man dann nur auszuwiegen und aus dem gefundenen Gewichte den Betrag an Nickel zu berechnen.

Ist der Metallkönig aber nicht frei von Kupfer, so bleibt bei der Behandlung desselben mit Borax im Feuer neben dem Arseniknickel das Kupfer, und wenn die Substanz zugleich Antimon enthält, wie es mit mehreren Bleispeisen der Fall ist, auch ein Theil dieses Metalles sehr hartnäckig an das Kupfer gebunden zurück, während Eisen, Zink, Blei und Kobalt oxydiert werden und in diesem Zustande sich verschlacken.

Um in einer solchen Verbindung das Nickel quantitativ bestimmen zu können, ist man genöthigt den analytischen Weg mit zu Hülfe zu nehmen.

Man löst zu diesem Behufe das weiter zu behandelnde Metallkorn in Salpetersäure auf, wobei ein Gehalt an Antimon als Oxyd zurückbleibt. Die Auflösung verdünnt man mit Wasser, wobei zugleich noch die geringe Menge von Antimonoxyd ausgeschieden wird, welche mit aufgelöst war, filtriert, süsst vollständig aus und fällt aus der Auflösung Kupfer und Arsenik gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoffgas.

Die zurückbleibende saure Flüssigkeit, welche alles Nickel enthält, wird nach der Filtration und dem Aussüssen der gefällten Schwefelmetalle so lange in einer Porzellanschaale erwärmt bis sie frei von Schwefelwasserstoff ist. Der sich dabei ausscheidende Schwefel wird dann durch Filtration getrennt und das Nickeloxyd durch eine nicht zu concentrierte Auflösung von

Kali ausgefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgesüsst, getrocknet, in einem tarierten Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geglüht und das erhaltene Oxyd nach der Gewichtsbestimmung auf metallisches Nickel berechnet.

100 Nickeloxyd enthalten 78,70 metallisches Nickel.

Die Substanzen der 3ten Klasse, in denen das Nickel entweder ganz oder nur theilweise an Schwefel gebunden ist, müssen geröstet werden; theils um die Metalle, vorzüglich wenn Eisen vorhanden ist, in Oxyde zu verwandeln, theils auch und hauptsächlich um den Schwefel zu entfernen.

Enthält das Probiergut das Nickel als freies Oxyd und ist auch keine anderweitige Schwefelverbindung vorhanden, so kann dieses Rösten wegfallen.

Um aber das Nickel an Arsenik zu binden, muss ein Probiercentner einer solchen nach Erfordern gerösteten Substanz mit einem Zusatze von 3 Centner schwarzen Fluss, $1/2$ Centner Boraxglas, $1/2$ Centner Glas und $1/2 - 3/4$ Centner arseniger Säure in einer Probiertute oder Tiegel unter einer Kochsalzdecke geschmolzen werden. Dabei bekömmt man eine Verbindung von Arsenikmetallen, die sich dann durch weitere Behandlung auf einem Thonscherben mit Borax sehr leicht so weit trennen lassen, dass man nur Arseniknickel von der bereits bekannten Zusammensetzung zurück behält, aus welcher sich nach dem Auswiegen des Arseniknickels der Gehalt an metallischem Nickel durch Rechnung finden lässt. Sollte Kupfer in dem Probiergute enthalten gewesen sein: so ist auch hier das deshalb bereits Gesagte zu beachten.

Um auf nassem Wege den Nickelgehalt eines Probierguts dokimastisch zu bestimmen, verfährt man auf folgende Art.

Enthält das Probiergut Arsenik, so muss es einer vorgängigen genauen Abröstung unter der Muffel, zuletzt mit Kohlenpulver oder Graphit, unterworfen werden, bis aller Arsenik möglichst entfernt ist. Da jedoch der Arsenikgehalt nie ganz durch Röstung entfernt werden kann, so muss die völlig todtgeröstete Probe, bei der ganz wesentlich aller zugesetzte Kohlenstaub vollständig wieder verbrannt sein muss, noch einem oxydierenden Schmelzen mit

Salpeter und Pottasche unterworfen werden, um allen zurückgebliebenen Arsenik dadurch in leicht im Wasser lösliche arsenig- und arseniksaure Salze zu verwandeln.

Zu der Röstung hat man sich einen (oder ist der Nickelgehalt sehr geringe zwei) Probiercentner des fein aufgeriebenen Probierguts abgewogen Nach der Röstung wird wieder gewogen, um die Menge der Zuschläge beim Schmelzen bestimmen zu können. Man berechnet die Zuschläge so, dass auf 100 Theile abgerösteter Substanz 40 Theile Salpeter und 40 Theile Pottasche kommen, mengt Alles genau zusammen und glüht es in einem Thontiegel, der etwa nur zum dritten Theile bis halb damit angefüllt sein darf, unter der Muffel oder auch bei aufgelegtem Deckel im Tiegelofen ½ bis ¾ Stunden lang in allmählich steigender starker Rothglühhitze. Bei der angegebenen Menge der alkalischen Zuschläge wird die Probe nur gefrittet und gebacken, aber nicht geschmolzen sein. Ein Schmelzen wird vermieden, damit sich die Masse leicht mit kochendem Wasser aus dem Thontiegel aufweichen und ohne Verlust wegnehmen lässt. Es schadet nichts, wenn bei dem Wegnehmen der Masse aus dem Tiegel auch kleine Mengen der Tiegelmasse mit weggeschabt werden, da sich diese doch bei der nachfolgenden Behandlung in Säuren nicht auflösen. Die Masse wird auf ein Filter gebracht und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende nicht mehr alkalisch reagiert.

Hierdurch wird, wenn die vorgängige Röstung möglichst vollständig war, der letzte Arsenikgehalt bis auf höchst unbedeutende Spuren aus dem Probiergute entfernt, auch wird durch das Wasser wohl von etwa vorhandenen Säure gebenden Metallen mit weggenommen. Das ausgelaugte Probiergut wird so weit getrocknet, dass es mit dem Filter zugleich, ohne letzteres zu zerreissen, aus dem Trichter weggenommen werden kann und hierauf mit Königswasser, welches sehr starke Portionen Salpetersäure enthält, unter öfterem Umrühren anhaltend digeriert, bis sich nichts mehr auflösen will. Enthielt das Probiergut, welches jedoch nur in wenigen Fällen vorkömmt, keinen Arsenik, so ist die Röstung und das Glühen mit Salpeter nicht nöthig und es wird sogleich mit Königswasser behandelt.

Man vermeidet einen grossen Säureüberschuss, muss aber das Digerieren zuletzt bis zum Kochen der Flüssigkeit steigern, um sicher zu sein, alles im Probiergut enthaltene Eisen bis zu Oxyd oxydiert zu haben. Man kann sich davon, dass dieses erreicht sei, noch überzeugen, wenn man einen Tropfen der Lösung mit einem Glasstabe wegnimmt und in eine kleine Menge Eisenkaliumcyanid (rothes Blutlaugensalz) bringt. So lange dadurch noch eine bläuliche Färbung hervorgerufen wird, ist noch Eisenoxydul in der Flüssigkeit enthalten und muss solche noch länger mit Salpetersäure digeriert werden. Bliebe Eisenoxydul in der Lösung enthalten, so würde sich ein Theil davon bei der spätern Behandlung der Probe mit Ätzammoniak auflösen und dadurch ein falsches Resultat herbeiführen.

Die gewonnene Auflösung wird abfiltriert und der Rückstand vollständig mit Wasser ausgelaugt. Lösung und Aussüsswasser werden vereinigt weiter behandelt.

Enthielt das Probiergut Kupfer, so ist solches mit in die Auflösung gegangen und muss aus dieser jetzt erst durch eine Zwischenarbeit durch metallisches Eisen abgefällt werden. Zu diesem Zwecke wird die saure Lösung, die jetzt nicht alles Eisen als Oxyd zu enthalten braucht, durch reine Pottaschenlösung etwas abgestumpft, doch nicht ganz neutralisiert und dann ein blanker Eisenstab hinein gestellt, bis alles Kupfer abgefällt ist. Hierauf wird die nun kupferfreie Lösung wieder abfiltriert, das Kupfer ausgewässert und nun das in ersterer enthaltene Eisenoxydul bis zu Oxyd oxydiert. Dieses kann entweder durch ein Aufkochen mit Salpetersäure geschehen oder durch einen Zusatz von chlorsaurem Kali, welches man, um eine zu heftige Wirkung zu vermeiden, in kleinen Krystallen nach und nach in die Flüssigkeit einträgt.

In die Lösung wird nun von einer erwärmten Pottaschenlösung so lange zugesetzt, bis dadurch kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Dieser Niederschlag kann sehr verschieden zusammengesetzt sein; er enthält aber alles Nickel und Kobalt, welches im Probiergute enthalten war und ist frei von Kupfer, dagegen enthält er alles Zinkoxyd, welches nach der Röstung etwa noch zurückgeblieben war.

War Antimon im gerösteten Probiergute noch enthalten, so wird solches, musste man des Kupfers wegen die obige Zwischenarbeit einschalten, grösstentheils zugleich mit dem Kupfer und zwar theils metallisch, theils als Antimonoxyd abgefällt sein, die letzten Reste des Antimonoxydes sind dann noch durch die Pottasche abgefällt. Fiel die Zwischenarbeit weg, so wird alles Antimonoxyd durch die Pottasche niedergeschlagen. (Hätte man Grund einen Urangehalt im Probiergute anzunehmen, so könnte man das kohlensaure Kali bei der Abfällung des Niederschlags in solchem Überschusse anwenden, dass sich in diesem das Uranoxyd wieder auflöst.)

Der durch Pottaschenlösung erhaltene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, vollständig mit Wasser ausgesüsst und noch feucht sammt dem Filter in ein Becherglas gebracht, hierin mit Ätzammoniak, dem man, ist viel Kobalt vorhanden, etwas Salmiaklösung zusetzt, übergossen und so lange bei öfterem Umrühren damit maceriert, als ein neuer Zusatz davon noch etwas aus ihm auszuziehen vermag. Man vermeidet jedoch jeden unnützen Überschuss desselben und hält das Becherglas durch eine Glasplatte bedeckt.

Durch das Ätzammoniak wird das Nickel-, Kobalt- und Zinkoxyd, welches der Niederschlag enthielt, aufgelöst und es bleiben bei lange genug fortgesetzter Behandlung mit Ätzammoniak nur so geringe Mengen davon ungelöst, dass solche für die dokimastische Probe vernachlässigt werden können. Die gewonnene mehr oder weniger rein blau gefärbte Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit Wasser, — welches vorher lange genug gekocht hat, um von aller atmosphärischen Luft befreit zu sein, — ausgewässert und die Lösung noch mit eben solchem Wasser verdünnt und zwar um so stärker, je mehr Kobalt vorhanden ist. Sie wird hierauf in eine verkorkbare Flasche gebracht und so lange Ätzkali hinzugegeben, bis durch einen weiteren Zusatz desselben kein Nickeloxydhydrat mehr abfällt. Während des Absetzens des Niederschlages hält man die Flasche verkorkt, um zu verhüten, dass sich durch die Luft (weshalb man auch ausgekochtes Wasser nimmt) ein etwaiger Ge-

halt an Kobalt durch höhere Oxydation aus der Ammoniaklösung als Kobalthyperoxyd mit abscheide.

Das abgesetzte Nickeloxydhydrat wird auf einem Filter gesammelt, ganz anhaltend und vollständig ausgewässert, getrocknet und nach vorsichtigem Einäschern des Filters geglüht und gewogen. Aus dem erhaltenen Nickeloxyde wird der Gehalt an metallischem Nickel im Probiergute berechnet. (vid. Pag. 284.)

Will man die Anwendung des Schwefelwasserstoffgases in der gewöhnlichen Probierkunst gestatten, so kann man noch anders verfahren. Das Probiergut wird dann, es mag Arsenik enthalten oder nicht, sogleich ungeröstet mit Königswasser zersetzt und darauf sehr anhaltend und lange ein Strom von Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet, bis alles Antimon, Arsenik und Kupfer abgefällt ist. Die rückbleibende Lösung wird filtriert, der Rückstand mit kaltem Wasser ausgesüsst, dann erstere erwärmt bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist, der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert, ausgesüsst, darauf alles in der Lösung enthaltene Eisen auf obige Art bis zu Oxyd oxydiert, dann durch Pottaschenlösung abgefällt und der ausgesüsste Niederschlag ganz so mit Ätzammoniak weiter behandelt, wie oben angegeben wurde. Die Anwendung des Schwefelwasserstoffs bleibt aber für den Probierer stets ein Übelstand und ausserdem gehört Arsenik grade zu den Körpern, bei denen die Abfällung durch Schwefelwasserstoff mehr Vorsicht, als bei andern Metallen nöthig macht.

Die nach der Abfällung des Nickels zurückgebliebene ammoniakalische Lösung wird, ist Kobalt vorhanden, mehr oder weniger röthlich gefärbt erscheinen. Wie aus ihr der Kobaltgehalt gewonnen werden kann, wird bei der Probe auf Kobalt erörtert werden.

Sollte in dem Probiergute eine so grosse Menge Zink enthalten sein, dass sie durch die Röstung nicht zu entfernen stand, (was durch den bekannten Löthrohrversuch auf Zink mittelst Kobaltsolution leicht zu ermitteln ist), so kann das ausgebrachte Nickeloxyd noch Zinkoxyd enthalten, während der grössere Theil des Zinkoxydes in der Kobalt haltenden Lösung durch Ätzkali aufgelöst zurückbleiben wird.

In diesem Falle *) wird das gewogene Nickeloxyd mit völlig reinem Zucker (der beim Verbrennen keine Asche zurück lassen darf, weshalb man Zucker in Alkohol auflöst und umkrystallisieren lässt) vermischt und in einen kleinen, mit einem Deckel

*) Berzelius Jahrsbericht XXI, Heft II, S. 143. in Wöhlers Übersetzung oder Erdmanns Journ., Bd. XXV, Pag. 359.

versehenen, feuerfesten Thontiegel oder besser Porzellantiegel gebracht, der Thon- oder Porzellantiegel in einen grössern Tiegel (etwa eine Eisensteinstute) gestellt und mit diesem vor dem Gebläse oder im stärksten Tiegelofenfeuer eine Stunde lang weiss geglüht. Anfänglich muss die Hitze sehr gelinde sein und ganz allmählich steigen, damit der Zucker erst verkohlt. Nickel- und Zinkoxyd werden reduciert. Ersteres bleibt metallisch mit Kohle verbunden zurück und das Zink raucht vollständig weg. Das metallische Nickel wird gewöhnlich nur schwach zusammenhängen. Es ist am genauesten das kohlehaltige Nickel nicht zur Gewichtsbestimmung zu benutzen, sondern es in Salpetersäure aufzulösen, die Lösung sehr vorsichtig (am besten im Wasserbade) zur Trockne zu dampfen und das salpetersaure Nickeloxyd bei langsam steigender, zuletzt starker Glühhitze zu zersetzen.

Hat man jeden mechanischen Verlust vermieden, so entspricht der Gewichtsverlust, welchen das Nickeloxyd, das man jetzt gereinigt zurück gewinnt, erlitten hat, genau dem weggetriebenen Zinkoxyde. Aus dem gefundenen Gewichte des reinen Nickeloxydes wird der Gehalt an metallischem Nickel berechnet.

XIII. Proben auf Kobalt.

Die Abscheidung des Metalles selbst ist weder Gegenstand der Hütten- noch Probierkunst. Die bei weitem häufigste und fast alleinige Anwendung des Kobalts besteht in der Benutzung des Kobaltoxydes als Blau-Färbungsmittel. Zu diesem Zwecke wird das Kobaltoxyd aus den Erzen entweder zuvor mehr oder weniger rein dargestellt und als Kobaltoxyd, auch wohl als Kobaltoxydsalz (z. B. mit Kohlensäure oder Phosphorsäure verbunden) in den Handel gebracht; oder man erzeugt aus dem vorbereiteten Erze durch Zusammenschmelzen mit Kieselerde (Quarz) und Pottasche ein blau gefärbtes Glas (Smalte, Eschel, Königsblau, Streublau, Heerdblau &c.). Zu diesem letztern Zwecke wird die ohne Vergleich grössere Menge Kobalt verbraucht. Weit geringer ist der Verbrauch des Kobalts zu

Ultramarin, Porzellanfarben &c. Die reinen Kobalterze selbst sind mitunter Handelswaare, dann auch wohl geröstete, oft mit Quarz bereits gemengte Erze (Zaffers, Safflore).

Untersuchungen zur Darstellung von Kobaltsalzen, Kobaltultramarinen, Porzellanfarben &c. liegen ausser dem Bereiche der berg- und hüttenmännischen Probierkunst; diese erstreckt sich nur einmal auf die quantitative dokimastische Bestimmung des Kobaltoxydes in einem Erze, einer Speise &c., dann noch auf Proben zur Bestimmung der aus einem vorliegenden Probiergute zu erreichenden Menge Blaufarbenglas und auf Beurtheilung der Güte desselben.

1. Bestimmung der Menge des aus einem Erze, einer Speise &c. darstellbaren Kobaltoxydes.

Man bedient sich hierzu ganz des Pag. 284. für die Untersuchung der Nickelerze angegebenen nassen Weges. Die mit Salmiaklösung versetzte ammoniakalische Lösung, aus welcher man das Nickeloxyd zuletzt durch Ätzkali, wie bei den Nickelproben angeführt wurde, abgefällt hat, enthält nemlich alles in dem Erze befindliche Kobaltoxyd in Auflösung und muss nun solches aus dieser abgeschieden werden.

Es ist gut bei einer Untersuchung eines Nickelerzes nicht zu versäumen, auf einen etwaigen Gehalt an Kobalt mit Rücksicht zu nehmen; stets muss man aber bei einer Probe auf Kobaltoxyd vor dessen Fällung die Abscheidung des Nickelgehaltes vorangehen lassen.

Zur Gewinnung des Kobaltoxydes aus der vom Nickeloxyde befreiten ammoniakalischen Lösung (welche mit den Aussüsswassern vom Nickeloxydhydrate vereinigt ist) kann man auf doppelte Art verfahren. Entweder man dampft sie fast oder ganz bis zur Trockne ein, wobei sich das Kobaltoxyd dann während des Verdunstens des Ammoniaks abscheidet. Es wird auf dem Filter gesammelt und sehr anhaltend mit heissem Wasser ausgewässert, um alles Ätzkali und alkalisches Salz wegzuschaffen, getrocknet und nach vorsichtigem Einäschern des Filters geglüht und verwogen. Dass sich während der Operation neben dem Kobaltoxyde etwas Kobaltsuperoxyd bildet, lässt sich nicht ver-

meiden und kann für die dokimastische Probe unberücksichtigt bleiben. Oder,

und dieses ist um etwas genauer, man versetzt die ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak bis sich kein Niederschlag von Schwefelkobalt mehr bildet. Man lässt diesen schwarzen Niederschlag sich absetzen, bringt ihn auf ein kleines Filter und süsst ihn ganz vollständig mit einem Wasser aus, welchem man ein weniges Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt hat (um dadurch die Oxydation des Schwefelkobalts durch die Luft zu vermeiden). Sodann wird das Filter nebst Inhalt vollständig getrocknet, das Schwefelkobalt abgenommen, das Filter vorsichtig eingeäschert und der Rückstand zu dem Schwefelkobalt gethan. Dieses wird nun mit Schwefelsäure oder mit Königswasser so lange digeriert, bis sich alles Kobalt aufgelöst hat und nur Schwefel von ganz gelber Farbe ungelöst zurückgeblieben ist. Die Auflösung wird mit Wasser verdünnt, filtriert und der Rückstand ausgesüsst und nun durch Ätzkalilösung das Kobaltoxyd abgefällt, filtriert, ausgesüsst, geglüht und gewogen.

Das unverbrannte Filter mit dem Schwefelkobalt darf nicht mit Königswasser digeriert werden, weil sich durch die Einwirkung desselben auf das Filter so viel organische Materie auflöst, dass diese die spätere vollständige Abfällung des Kobaltoxydes durch Ätzkali verhindert.

Kürzer, obgleich nicht so sehr zu empfehlen ist es, das Schwefelkobalt unter der Muffel zu Kobaltoxyd zu verrösten und zuletzt wiederholt Kohlenpulver zuzusetzen, um allen Schwefel wegzubringen.

Es ist bereits beim Nickel angeführt, dass wenn das Probiergut Zink enthielt, von diesem in der ammoniakalischen Lösung enthalten sein kann. In diesem Falle fällt dann das durch obige Methoden gewonnene Kobaltoxyd zinkoxydhaltig aus. Die Menge desselben wird genau auf dem für das Nickeloxyd angegebenen Wege bestimmt und weggeschafft.

Für technische Zwecke genügt die angegebene Methode zur Bestimmung des Kobaltoxydes; genauere Resultate kann man nur durch Befolgung der Vorschriften der analytischen Chemie erhalten.

Wenn es nur auf eine **ungefähre Abschätzung** des Gehaltes an Kobaltoxyd ankömmt und man es nur mit Erzen zu thun hat, welche mehr in der Quantität als der Qualität ihrer Bestandtheile variieren (z. B. mit Erzen von einer Lagerstätte): so lässt sich diese durch ein weit einfacheres Verfahren erreichen. Man richtet sich zu diesem Zwecke zwei Reihen von Musterflüssigkeiten her. Das Kobaltmineral sei z. B. Speisskobalt, dessen Gehalt man bereits durch eine dokimastische Probe bestimmt hat, so richtet man sich mehrere einzelne Posten vor; zu dem einen nimmt man reinen Speisskobalt, zu dem zweiten 95 Speisskobalt und 5 der gewöhnlichen Beimengungen, zu dem dritten 90 Speisskobalt und 10 der gewöhnlichen Beimengungen &c. (Man wird diese Zusammensetzungen natürlich so wählen, wie man die Erze zu erwarten hat.) Jeder Posten wird sehr genau vermengt und zusammengerieben, dann von jedem eine gleiche bestimmte Menge (30—50 Probierpfunde genügen) mit Königswasser so lange digeriert, bis keine weitere Einwirkung desselben mehr stattfindet. Die Lösung von jedem Posten wird abfiltriert, der Rückstand ausgewässert und nun zu sämmtlichen Lösungen so viel reines Wasser zugegeben, dass eine jede derselben ein gleiches Volum einnimmt. Von diesen Lösungen wird dann in Gläser gegossen, welche dieselbe gleiche Form haben, am besten mit rechtwinklicher Basis und graden Seitenflächen (conf. Kupferproben Pag. 199.) Diese Lösungen bilden nun **eine** Reihe der Musterflüssigkeiten. Ferner wird von jedem Posten nochmals eine gleiche Menge wie vorhin abgewogen und vollständig durch Königswasser zersetzt. Zu den gewonnenen Lösungen wird Ätzammoniak in solchem Überschusse zugegeben, dass alles in ihm lösliche aufgenommen wird. Diese ammoniakalischen Lösungen werden ebenfalls sämmtlich bis auf ein unter sich gleiches Volum mit Wasser verdünnt und von ihnen in Gläser wie oben gegossen, die dann luftdicht verschlossen aufbewahrt werden. Diese ammoniakalischen Lösungen geben die **zweite** Reihe der Musterflüssigkeiten.

Soll nun der Gehalt eines Kobalterzes ähnlicher Art untersucht werden, so wird eine eben solche Gewichtsmenge von ihm abgewogen, wie man für die Herstellung jeder einzelnen Musterflüssigkeit verwandt hat (30—50 Probierpfunde), solche mit Königswasser zersetzt, die Lösung zu dem normalen Volum verdünnt und davon in ein gleichgeformtes Glas wie oben gegeben. Eine andere gleiche Gewichtsmenge der Probe wird mit Königswasser und Ätzammoniak behandelt, ebenfalls bis zum betreffenden Normalvolum verdünnt und auch davon in ein zugehöriges Normalglas gegeben. Durch eine Vergleichung der beiden so von der Probe erhaltenen Probeflüssigkeiten mit den Musterflüssigkeiten in Bezug auf Stärke und Reinheit der Färbungen lässt sich nun zu einer ungefähren Abschätzung des Gehaltes an Kobaltoxyd ein genügendes Urtheil gewinnen.

2. Proben auf Blaufarbenglas.

Die Blaufarbenwerke pflegen sehr häufig aus der Zusammensetzung der Beschickung zu ihren verschiedenen Farbenglä-

sern und der ganzen Darstellung derselben, so wie auch aus ihrem Probierverfahren ein Geheimnis zu machen.

Was man über die Proben auf Blaufarbenglas weiss, möchte etwa Folgendes sein.

Zunächst muss bemerkt werden, dass sämmtliche Gläser zu blauen Farben im wesentlichen aus kieselsaurem Kali bestehen, und zwar ist das Verhältnis von Kieselerde zum Kali so gewählt, dass die Gläser an der Luft nicht im geringsten feucht werden. Die Blaufarbengläser werden ausser durch Flusssäure und Schmelzen mit Alkalien durch Reagentien nicht angegriffen, auch durch Umschmelzen für sich nicht verändert. Man weiss, dass die tingierende Kraft des Kobaltoxydes so gross ist, dass 1 Theil Kobaltoxyd noch 240 Theile Glas erkennbar bläulich färbt. Je reiner das Kobaltoxyd von fremden Metalloxyden ist, um so reiner und schöner fällt die Farbe der Gläser aus; je weniger Kobaltoxyd zu einer bestimmten Glasmenge kömmt, um so lichter wird die Farbe und umgekehrt. Bei zu starkem Zusatze von Kobaltoxyd erscheint die Farbe fast schwarz. Der Gehalt an Kobaltoxyd in den Blaufarbengläsern des Handels ist sehr verschieden; häufig beträgt er etwa 8—18 Procent. Die Blaufarbengläser kommen in den verschiedensten Abstufungen der Farbenstärke und der mechanischen Feinheit in den Handel und werden danach verschieden bezeichnet. Brechen die Kobalterze nicht sehr rein, so werden sie im Grossen einer mechanischen Aufbereitung unterworfen um fremde auf die Färbung influierende Metallverbindungen wie auch ähnlich wirkende erdige Mineralien abzuscheiden. Zu der Probe auf Blaufarbenglas kommen gewöhnlich nur reine oder bereits aufbereitete Kobalterze; sollte dieses jedoch nicht der Fall sein und die Probe ein ungenügendes Blaufarbenglas ergeben, so muss vor der Probe auch eine mechanische Aufbereitung (Abschlämmung &c.) im Kleinen vorgenommen werden.

Man weiss aus Erfahrung, dass geringe Mengen arseniger Säure oder Arseniksäure die Schönheit der Farbe erhöhen, grössere Mengen derselben aber sie heller machen. Letzteres bewirken auch Blei- und Wismuthoxyd. Ein geringer Nickelgehalt macht die Farbe etwas dunkler, ein grösserer macht sie

chen mehr bemerkt werden können. Man kann die Tiegel an der Luft erkalten lassen oder das Erkalten auch durch Abkühlen im Wasser (Schrecken) beschleunigen, da durch letzteres die Farbe nicht verändert wird und sich das Glas dann leichter zerkleinen lässt.

Die von den verschiedenen Posten erhaltenen Gläser werden nun einzeln in einem eisernen Mörser zerstossen und ihre Farbe sowohl unter sich, als mit besondern Musterfarbengläsern verglichen, welche man Behufs dieser Proben vorräthig hält. Diese Mustergläser bestehen ganz gewöhnlich aus den verschiedenen Farbengläsern, welche die Blaufarbenwerke für den Handel darstellen. Man hat bei dieser Vergleichung zu beobachten, dass man die bei der Probe erzeugten Gläser in einer gleichen mechanischen Zerkleinerung und Feinheit, wie sie die Mustergläser besitzen, anwenden und beurtheilen muss, da die Gläser um so heller werden, je weiter die Zerkleinerung geht. Da nun beim Zerstossen der Gläser nicht alle Theilchen des Pulvers gleich gross werden, so rührt man das Pulver wohl in einem Glase mit Wasser auf und lässt den gröberen Theilen eine bestimmte Zeit zum Absetzen, giesst sodann das Wasser mit allen suspendiert gebliebenen Theilen in ein zweites Glas, lässt ihnen hier wieder eine bestimmte Zeit zum Absetzen und giesst das auch hier noch nicht abgesetzte feine Glasmehl in ein 3tes Glas &c.; trocknet sodann die von verschiedener Feinheit erhaltenen Gläser und vergleicht jede Sorte mit den gleich feinen Mustergläsern.

Fallen die Gläser von dem Probiergute dunkler aus, als die Mustergläser, so wiederholt man die Proben, indem man den auf 1 Theil des Probierguts anzuwendenden Quarzzuschlag bei verhältnismässig erhöhetem Pottaschenzusatze vergrössert. Sind die durch die Probe erhaltenen Gläser zu hell gegen die Mustergläser, so muss die Probe mit einem grösseren Zusatze des Probierguts wiederholt werden. Das Resultat dieser Blaufarbenproben lässt sich also nur immer vergleichungsweise gegen bestimmte Mustergläser ausdrücken, wobei man die Menge des Erzes, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Quantität Farbenglas zu liefern, wie auch die Reinheit und Lieblichkeit der Färbung zu berücksichtigen hat.

Ist man nun durch diese dokimastische Probe zu einem bestimmten Resultate gekommen über die passendste Röstzeit sowohl als auch über den Quarz und Pottaschenzusatz zur Darstellung eines bestimmten Farbenmusters: so muss man doch nur vorsichtig das Ergebnis der Probe für den grossen Betrieb eines Blaufarbenwerks anwenden, besonders weil es nicht möglich ist, die Abröstung genau so im Grossen zu regulieren, wie es bei der Probe geschah und dieses zu Abweichungen im Resultate Veranlassung geben kann.

In einzelnen Fällen (wie wohl z. B. bei einigen Erdkobalten) kann es vortheilhaft für die zu erzielende Farbe sein, wenn man beim Schmelzen etwas arsenige Säure der Probe zusetzt.

Enthält das Probiergut ausser Kobalt bedeutendere Mengen fremder Metalle, namentlich Wismuth, Nickel, Eisen &c. und darf es, wie solches in diesem Falle gewöhnlich ist, für das Blaufarbenglas nicht völlig todt geröstet werden, so findet sich ein grosser Theil dieser Metalle mit Arsenik und Schwefel verbunden auf dem Boden des Probiertiegels als ein zusammengeschmolzenes Speisekorn, welches gewöhnlich noch mehr oder weniger kobalthaltig ist. Soll man den Werth eines Kobalterzes nach allen Beziehungen beurtheilen, so darf dieses Speisekorn nicht unberücksichtigt bleiben. Mitunter lässt sich diese Speise nach nochmaliger gelinder Verröstung zunächst nochmals auf Blaufarbenglas benutzen, für sich oder mit anderen Erzen gattiert und ist sie dann an Kobalt erschöpft mitunter noch auf Silber, Nickel und Wismuth. Man hat daher eine bei der dokimastischen Probe gewonnene Speise noch auf diese Metalle zu probieren.

Anleitungen zur Concentration armer Kobalterze (etwa durch ein Umschmelzen im Krummofen, um alle erdigen Beimengungen wegzuschaffen) oder zur Verbesserung unreiner Kobalterze, bei andern Hüttenprocessen gefallener Speisen u. dergl. gehören in das Gebiet der Kobalthüttenkunde, die man in neuerer Zeit auch auf die Erzeugung von technisch anwendbaren Kobaltoxyden und Kobaltsalzen erweitert hat.

XIV. Proben auf Chrom.

Für den Hüttenmann hat das Chrom, ausser in sehr untergeordnetem Grade, für den Eisenhüttenmann, zur Zeit kein näheres Interesse. Die Darstellung des metallischen Chroms ist weder Gegenstand der Hütten- noch Probierkunst.

Für die chemische Technik dagegen sind verschiedene Chromverbindungen von bedeutender Wichtigkeit geworden und deshalb das Chromeisenerz (Chromeisenstein, Chromoxyd-

Eisenoxydul), aus welchem in grossen Fabriken zur weiteren Darstellung der übrigen Chrompräparate zunächst vorzugsweise das saure chromsaure Kali gewonnen wird, vielfach Gegenstand des Bergbaues. Der Chromeisenstein ist gegenwärtig das einzige Mineral, welches im Grossen zur Darstellung der Chrompräparate verwendet wird. Der Chromeisenstein von den verschiedenen Fundorten zeigt in reinen derben Stücken einen verschiedenen Chromgehalt; den Gehalt an Chromoxyd geben die bekannt gewordenen Analysen nach den verschiedenen Fundorten von 25 bis 60 Procent an. In neuerer Zeit ist ein Chromgehalt (von einer Spur bis zu 1—2 Procent) in mehreren gewöhnlichen Eisensteinen aufgefunden worden. Obgleich der grösste Theil des Chromerzes derb vorkömmt, so ist es doch auch theilweise Gegenstand der bergmännischen Aufbereitungskunst, durch welche Serpentin &c. abgeschieden wird. Dem Bergmanne muss also daran liegen ein Mittel zu haben, den Gehalt und danach den Werth seiner Erze und Schlieche untersuchen zu können.

Die dokimastische Untersuchung ist nun auf die Menge des im Erze enthaltenen Chromoxydes gerichtet, da diese den Werth desselben bestimmt. Eine Methode den Chromoxydgehalt des Chromeisensteins auf trocknem Wege dokimastisch zu ermitteln, ist bis jetzt nicht bekannt geworden; man muss eine Behandlung auf nassem Wege mit zu Hülfe nehmen.

100 Theile des zu untersuchenden Erzes, welches geschlämmt und wieder getrocknet oder doch zum feinsten Mehl gebracht sein muss, werden mit 90—100 Theilen eines Gemenges, welches aus 70 Theilen wasserfreier calcinierter Soda und gegen 30 Theilen Salpeter vorgerichtet ist, höchst genau zusammengerieben und bei Luftzutritt $^3/_4$ bis 1 Stunde am einfachsten auf einem Röstscherben in der stärksten Muffelhitze geglüht. (Steht kein Muffelofen zu Gebote, so muss man aushülfsweise einen Tiegelofen und dann einen bedeckten, geräumigen Tiegel anwenden.) Der Röstscherben muss so geräumig sein, dass sich die Masse in ihm etwas aufblähen kann, ohne dass man Verlust zu befürchten hat. Am besten ist es freilich zu diesem Glühen einen Platintiegel anzuwenden, doch genügt auch ein Thongefäss, wenn man auf die später erörterte Controlle verzichtet, welches bei

gehöriger Aufmerksamkeit ohne grossen Nachtheil geschehen kann. Bei diesem Glühen wird das Chromoxyd zu Chromsäure oxydiert. Chromoxyd verwandelt sich zwar schon allein bei Vorhandensein von fixem kohlensauren Alkali nach und nach in Chromsäure, aber durch einen Zusatz von Salpeter wird dieser Process beschleunigt. Man kann jedoch durch ein Schmelzen des geschlämmten Erzes mit reinem Salpeter, selbst bei Anwendung desselben im Überschusse, nicht erreichen, dass durch eine einmalige Arbeit sämmtliches Chromeisenerz zersetzt wird und bliebe doch eine mehrmalige Wiederholung derselben erforderlich und man würde noch durch das bei der Zersetzung einer grossen Salpetermenge entstehende Spritzen leicht einen Verlust erleiden. Ausserdem würde sich dann das Chromerz durch sein specif. Gewicht leicht zu Boden senken, sobald der Salpeter in Fluss gekommen ist und so weniger schnell zerlegt werden, als wenn die oben angegebene Beschickung gewählt wird. Diese ist so gewählt, dass die Masse schwach zusammenbackt und sich nach dem Glühen ohne Verlust aus dem Thongefässe wieder abnehmen lässt. Statt des kohlensauren Natrons Pottasche anzuwenden ist nicht vorzuziehen, da Natron strengflüssiger ist und bei dessen Anwendung also noch leichter ein Schmelzen und dadurch ein Anbacken der Masse an die Gefässwände oder ein Niedersinken des Chromerzes in der geschmolzenen Masse verhütet wird.

Die geglühte Masse wird vollständig aus dem Gefässe auf ein Filter gebracht und so lange mit heissem reinen Wasser ausgewässert, bis dieses ungefärbt abläuft. Hierauf wird sie getrocknet und zur vollständigen Einäscherung des Filters geglüht. Sie wird jetzt von neuem mit 50—60 Theilen des obigen Gemenges von Soda und Salpeter genau zusammengerieben und nochmals 3/4—1 Stunde lang scharf geglüht und hierauf wieder ausgelaugt. Das Chromeisenerz muss nun so oft von neuem beschickt, geglüht und ausgelaugt werden, bis nach einem neuen Glühen das Aussüsswasser gar nicht oder nur unbedeutend gelb gefärbt erscheint. Für jede neue Beschickung bricht man etwas am Gewichte des zuzusetzenden Gemenges ab. Ein 3—4maliges Glühen &c. wird sich gewöhnlich als genügend erweisen.

Hat man einen Platintiegel verwenden können, so lässt sich das öftere Wiederholen der Operation etwas abkürzen oder man hat eine Controlle über die vollständige Zersetzung. Man kann dann eine etwas grössere Salpetermenge anwenden, da ein Anbacken der Masse an die Tiegelwände jetzt ohne Nachtheil ist. Nach einem 2maligen Glühen und Auslaugen wird dann der noch feuchte Rückstand zunächst mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt, um durch solche alles kieselsaure Alkali vollständig wegzulösen. Hierauf digeriert man den Rückstand mit concentrierter Salzsäure, welche das Chromeisenerz gar nicht oder nur so unvollkommen angreift, dass man dieses bei der dokimastischen Untersuchung nicht zu berücksichtigen braucht; aber es wird alles durch die vorgängige Behandlung frei gewordene Eisenoxyd aufgelöst. Man darf deshalb nicht sogleich eine starke Salzsäure anwenden, weil sich sonst das kieselsaure Alkali zersetzen und dadurch die Kieselerde unlöslich abgeschieden werden würde. War nun das Erz vollständig durch das Glühen zersetzt, so wird sich der gesammte Rückstand bis etwa auf einige Flocken Kieselerde vollständig in der Salzsäure auflösen. Sollte sich noch unzersetztes Erz zeigen und ist dessen Menge nicht bedeutend, so kann man solches trocknen, glühen und wiegen. Dieses Gewicht sei a, so hat man die später sich ergebende Chromoxydmenge als Gehalt in 100 — a Theilen des Erzes zu berechnen.

Durch diese Behandlung mit Salzsäure kann man kein genaues Resultat erwarten, wenn Thongefässe angewandt sind. Hat sich an deren Wände die Masse, wenn auch nur unbedeutend angesetzt, so muss man solche mit einem Messer abschaben, wobei denn Theile der Tiegelwände mitunter in das Probiergut gelangen. Sie sind auch für die Probe unschädlich, wenn man die Operation so oft wiederholt, bis, wie oben angegeben wurde, das neue Aussüsswasser eine vollständige Zersetzung des Erzes anzeigt.

Die sämmtlichen, das Chrom als chromsaures alkalisches Salz enthaltenden Lösungen und gelb gefärbten Aussüsswasser werden nun vorsichtig, damit durch die entweichende Kohlensäure kein mechanischer Verlust entsteht, mit Salzsäure gesättigt und dann sehr stark eingedampft oder am besten in einer Porzellanschaale bis zur Trockne gebracht, sodann mit Salzsäure stark

befeuchtet und wieder in wenigem reinen Wasser aufgelöst, wobei dann etwa mitgelöste Kieselerde ausgeschieden wird und ungelöst bleibt. Sie wird abfiltriert, ausgewässert und die Lösung mit etwas Salzsäure versetzt, dann wird Weingeist in kleinen Portionen hinzugegeben und die Flüssigkeit so lange in mässiger Wärme digeriert, bis sie ohne die geringste Nuance in gelb vollständig grün geworden ist. Die Chromsäure wird durch diesen Process in Chromoxyd umgeändert, welches in Lösung bleibt. Sollte die gelbe Färbung nach einigem Digerieren noch nicht vollständig verschwunden sein, so muss man noch Alkohol und Salzsäure in kleinen Mengen zusetzen. Einen unnöthig grossen Zusatz, besonders von Salzsäure, muss man jedoch vermeiden. Ist vollständige Zersetzung der Chromsäure erreicht, so wird die Flüssigkeit mit Ätzammoniak versetzt, von dem man eine etwas überschüssige Menge zugibt und nun auf kurze Zeit zum Sieden gebracht. Durch das Ätzammoniak wird das Chromoxyd als Hydrat abgefällt; da aber Ätzammoniak im Überschusse eine sehr geringe Menge Chromoxyd auflöst, welche erst beim Kochen vollständig wieder abgefällt wird, so ist aus diesem Grunde das Aufkochen der Flüssigkeit, wenn es auf möglichste Genauigkeit ankömmt, nicht zu umgehen. Die Reduction der Chromsäure kann zwar ebenso gut durch Alkohol bei Zusatz von Schwefelsäure bewirkt werden, letztere ist aber der Salzsäure zu diesem Zwecke nicht vorzuziehen, weil sie schwieriger auszuwaschende Salze bildet, als die Chlorwasserstoffsäure.

Das abgefällte Chromoxydhydrat wird auf ein Filter gebracht und ganz vollständig mit kochendem reinen Wasser ausgelauget, mit dem Filter getrocknet, welches man vorsichtig einäschert, dann geglüht und gewogen. Das Hydrat wird hierbei in dunkelgrünes reines Oxyd verwandelt und die Menge desselben bestimmt den Werth des Erzes.

Diese Methode kann ganz in der angegebenen Art von dem Hüttenmann benutzt werden, um den Chromoxydgehalt in einem gewöhnlichen Eisensteine, einer Frischschlacke &c. zu bestimmen. Soll ein Roheisen &c. auf diese Art auf einen Chromgehalt untersucht werden, so muss man solches vorher

etwas zusammengerollt und zu dem Erze in den Glaskolben gebracht. Das Kupfer muss möglichst chemisch rein sein (siehe Pag. 85.); man rollt es zusammen, damit die Blechstreifen später im Glaskolben und in der Flüssigkeit, aus welcher sie auch nicht hervorragen dürfen, nicht dicht über einander liegen. Durch eine etwas grosse Oberfläche des Kupfers gewinnt der Versuch an Sicherheit und wird auch etwas schneller beendigt. Jetzt wird Erz und Kupferstreifen mit etwa 2—3 Loth chemisch reiner Salzsäure von 1,12 specifischem Gewichte übergossen und in der Kälte fleissig damit umgeschüttelt. War das Erzpulver sehr zart gerieben, so pflegt der grösste Theil desselben nach kurzer Zeit (10—20 Minuten) aufgelöst und die Flüssigkeit dunkelgrün geworden zu sein. Während dieser Auflösung und Zersetzung des Erzes darf man keinen Geruch von sich aus der Flüssigkeit entwickelndem Chlorgase wahrnehmen; sollte, bedingt durch die leichte Zersetzbarkeit des Erzes, ein Chlorgeruch entstehen, so muss man die Salzsäure mit etwas (1 bis 1½ Loth) reinem luftfreien und kalten Wasser verdünnen, um dadurch die Einwirkung der Säure zu verlangsamen. Man muss fleissig umschütteln, damit sich von dem Erzpulver nichts auf die Oberfläche des Kupfers festlegt. Auch ist es im Sommer gut, den Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser abzukühlen.

Sobald alles oder der grösste Theil des Erzes aufgelöst ist, wird die Flüssigkeit ins Kochen gebracht, wodurch sich deren Farbe zunächst in dunkelbraun verwandelt, aber durch anhaltend fortgesetztes Kochen nach 20—40 Minuten so weit entfärbt ist, dass länger fortgesetztes Kochen nichts mehr ändert. Sollte während des Kochens die Flüssigkeit zu sehr eindampfen, so kann man etwas sehr verdünnte, heisse Salzsäure nachgiessen. Die Arbeit wird durch einen grösseren Zusatz von Säure beschleunigt, aber eine unnöthig starke Dampfentwickelung dadurch hervorgebracht.

Als Kennzeichen für die Beendigung der Operation dient die Farbe der Flüssigkeit; wird diese durch weiteres Kochen durchaus nicht mehr verändert, so kann man solche als beendigt ansehen.

Die Flüssigkeit wird von dem zurückgebliebenen Kupfer

vorsichtig abgegossen; (sie kann wieder dazu dienen, reines Kupfer zu bereiten.) Man füllt nun den Kolben mehrmals mit ausgekochtem luftfreien Wasser an und spühlt dadurch vom Kupfer alles Kupferchlorür, welches sich etwa angesetzt hat, so wie unlösliche Reste aus dem Erze möglichst ab. Bei diesem Verdünnen und Abspühlen muss sich die noch im Kolben gebliebene Flüssigkeit ungefärbt zeigen. Zuletzt wird das Kupfer aus dem Kolben gebracht, aufgerollt und mittelst weicher Leinwand oder einer Haarbürste abgewaschen. Es ist fast stets mit einem schwarzen oder braunen Anfluge überzogen, welcher sich auch oft durch obige Mittel kaum oder nicht völlig entfernen lässt. Es genügt jedoch, die Reinigung so weit zu treiben als es diese Mittel gestatten. Das Kupfer wird dann abgetrocknet und möglichst schnell (in einem mässig warmen Stubenofen) bei 120—150° C getrocknet und nun wieder gewogen.

Aus dem Gewichtsverluste, welchen das Kupfer während der Operation erlitten hat, lässt sich die Chlormenge, welche das Braunsteinerz zu entwickeln vermag, berechnen.

Die chemischen Vorgänge und Thatsachen bei dieser Probe sind nun folgende.

Wird reines Kupfer bei Ausschluss der Luft mit reiner Salzsäure gekocht, so vermag diese nichts davon aufzulösen.

Kömmt metallisches Kupfer mit freiem Chlor in Berührung, so wird es davon in gewöhnlicher Temperatur in Kupferchlorid verwandelt. Wird aufgelöstes Kupferchlorid mit metallischem Kupfer digeriert, so wird letzteres so weit aufgelöst, bis sich das gesammte Chlorid in Kupferchlorür verwandelt hat. Kupferchlorid ist leicht im Wasser löslich, Kupferchlorür dagegen weit schwieriger, doch ist letzteres in freier Salzsäure leicht löslich und deshalb wird die oben angegebene überschüssige Menge Salzsäure zum Versuche angewendet.

Wird ein höheres Oxyd des Mangans mit Salzsäure behandelt, so bildet sich aus ihm Manganoxydul, welches mit einem Theile der Salzsäure zu salzsaurem Manganoxydul, Manganchlorür, zusammentritt; ein anderer Theil der Salzsäure, welcher dem aus den höheren Oxyden des Mangans frei werdenden Sauerstoffe genau proportional ist, wird so zersetzt, dass der

Wasserstoff mit obigem Sauerstoffe zu Wasser zusammentritt und Chlor frei wird. Dieses frei werdende Chlor verbindet sich nun sogleich mit dem Kupfer und zwar ohne Verlust, wenn man dafür sorgt, dass das Kupfer eine genügend grosse Oberfläche besitzt und die Entstehung des Chlors nicht zu rasch vor sich geht.

Das Kochen bei der Probe wird vorgenommen, theils um die Zersetzung der letzten Erztheilchen vollständig zu machen, besonders aber, um alles Kupferchlorid vollständig in Chlorür zu verwandeln. Das bei dem Processe in Auflösung gegangene Kupfer ist daher als Chlorür zu berechnen und aus diesem der Chlorgehalt zu finden.

Aus Obigem ergibt sich zugleich, dass die aus dem Braunstein frei gewordene Sauerstoffmenge sich zu dem gefundenen Chlor, wie die chemische Aequivalentenzahl dieser beiden Körper verhält; d. h. O : Ꞓl = 100 : 442,65.

Fände man z. B. bei einer Untersuchung, im Mittel zweier oder mehrerer stimmender Proben, dass durch die Behandlung von 100 Theilen (1 Probiercentner) des Braunsteinerzes der Kupferverlust 135 Theile (Probierpfunde) betrage: so vermögen diese 100 Theile Braunstein 75,5 Theile Chlor zu entwickeln. Denn Kupferchlorür (Ꞓu Ꞓl) besteht in 100 Theilen aus 64,13 Kupfer und 35,87 Chlor oder 100 Kupfer nehmen darin 55,93 Chlor auf, es ist demnach

$$100 : 55{,}93 = 135 : 75{,}5.$$

Da nun aber auch

$$442{,}65 : 100 = 75{,}5 : x \doteq 17{,}05,$$

so sind 17,05 Procent Sauerstoff von dem Braunsteinerze abgeschieden.

Als Bedingung zum Gelingen des Versuchs ist zu beachten, dass die Chlorwasserstoffsäure chemisch rein ist und eben so auch das Kupfer. Säure und Kupfer müssen ausserdem im Überschuss vorhanden sein; besonders ist aber dafür zu sorgen, dass während der ganzen Operation die atmosphärische Luft nicht einwirken und eine Oxydation, und dadurch Lösung, des Kupfers möglich machen kann. Deshalb muss eine etwa nöthige

Verdünnung mit Wasser geschehen, welches lange genug gekocht hat, um von aller Luft befreit zu sein; auch darf das Kupfer nicht aus der Flüssigkeit hervorragen. Die Zersetzung muss anfänglich langsam vor sich gehen, so dass auch keine Spur Chlor als Gas entweicht; deshalb das Kühlhalten der Probe bis zur vollendeten Zersetzung des Erzes. Da die Auflösung von Kupferchlorür farblos ist, so zeigt das Erscheinen einer farblosen Flüssigkeit die Beendigung der Operation sicher an. Eine schwache, etwa bleibende röthliche oder gelbliche Färbung rührt nicht von Kupferchlorid her. Der bei sorgsamer Reinigung des Kupfers beim Abwaschen etwa noch haftende geringe schwärzliche Anflug kann, als zu unbedeutend, bei der Gewichtsbestimmung vernachlässigt werden; dagegen darf das Kupfer weder feucht liegen bleiben und langsam trocken werden, noch darf es bei erhöheter Temperatur getrocknet werden, weil es sich durch beides oxydiert und dann die Gewichtsbestimmung falsch wird.

Der schwärzliche Überzug wird später mit Sand abgescheuert und können dann die Kupferstreifen zu neuen Proben benutzt werden. Man darf die Abnutzung derselben jedoch nicht so weit treiben, dass sie zerfressen, löcherig und am Rande uneben werden, weil dieses das Abwaschen und die Gewichtsbestimmung erschwert.

Da Eisenoxyd, wenn es mit Salzsäure und metallischem Kupfer digeriert wird, sich in salzsaures Eisenoxydul, Eisenchlorür, verwandelt, indem sich Kupfer auflöst und eine dem Eisenoxyde entsprechende Menge Kupferchlorür bildet, genau dem Vorgange bei den höheren Oxyden des Mangans analog (vergleiche Proben auf Eisen Pag. 260.): so muss, wenn das Erz in erheblicher Menge Eisenoxyd enthält, noch ein zweiter Versuch angestellt werden. Das Erz wird mit Salzsäure **ohne** Kupferstreifen aufgekocht, so lange bis sich kein Chlor mehr entwickelt und jetzt erst Kupfer zugebracht; man kocht nun fort, bis sich die Flüssigkeit nicht weiter entfärbt. Der Kupferverlust wird bestimmt, von dem bei dem ersten Versuche erhaltenen Kupferverluste abgezogen und nun erst die Berechnung gemacht.

Eine abweichende Prüfungsmethode des Braunsteins ist von Otto *) angegeben.

Sie beruht darauf, dass die Menge des Chlors, welche sich beim Behandeln des Braunsteins mit Salzsäure entwickelt, aus der Menge des Eisenvitriols berechnet werden kann, welche durch dasselbe höher oxydiert wird.

545,9 Theile (1 Aequivalent) reines Mangansuperoxyd können 442,6 Theile (1 Aeq.) Chlor entwickeln und diese sind im Stande (durch Wasserzerlegung) 3456 Theile (2 Aeq.) krystallisierten Eisenvitriol in schwefelsaures Eisenoxyd umzuwandeln. Nemlich: $Fe_2 O_2$ und Cl_2 und $H_2 O$ geben $Fe_2 O_3$ und $H_2 Cl_2$.

Es liefern also 100 Theile Superoxyd so viel Chlor, als zur höheren Oxydierung von 633 Theilen Eisenvitriol erforderlich ist.

Hierauf gestützt wird die Prüfung auf folgende Weise ausgeführt. 100 Theile (1 Probiercentner) des fein gepulverten Braunsteins und 633 Theile (oder eine andere nicht weniger betragende Menge) Eisenvitriol werden abgewogen. Man gibt den Braunstein in eine Digerierflasche und übergiesst ihn darin mit etwa 2—3 Loth (8—12 Probiercentner) starker Salzsäure und 1 Loth Wasser. Nun setzt man sogleich von dem abgewogenen Eisenvitriol anfangs in grössern, dann in kleinern Antheilen so lange hinzu, bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe der Flüssigkeit, welche man zuletzt etwas erwärmt, in einem Tropfen einer Auflösung von rothem Blutlaugensalz, die man auf einen Porzellanteller gesprengt hat, eben anfängt, einen blauen Niederschlag zu erzeugen und die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht, als Beweis, dass ein wenig Eisenvitriol überschüssig in derselben vorhanden ist. Durch Wägen des noch rückständigen Eisenvitriols wird die verbrauchte Quantität ermittelt; es mögen v Theile sein. Bestände der untersuchte Braunstein aus reinem Superoxyde, $\ddot{M}n$, so würden 100 Theile desselben mit Salzsäure ($\frac{633 \cdot 442,6}{3456} =$) 82 Theile Chlor entwickeln können und demnach obige 633 Theile Eisenvitriol zu der Probe verbraucht sein. Besteht er nicht aus reinem Superoxyde: so wird er eine verhältnismässig geringere Menge nutzbaren Sauerstoff und demnach Chlor entwickeln, also beim Versuche auch nur eine verhältnismässig geringere Menge Eisenvitriol verbraucht sein. Zur Ermittelung der Chlorprocente, welche ein Braunsteinerz zu entwickeln vermag, hat man demnach

$$633 : 82 = v : x.$$

Man habe z.B. beim Versuche 596 Theile Eisenvitriol verbraucht, so würde der fragliche Braunstein ($633 : 82 = 596 : x = 77,2$) 77,2 Chlorprocente liefern können.

(Oder man kann auch die verbrauchten Theile Eisenvitriol mit 0,1294 multiplicieren, um die Chlorprocente zu erfahren; $596 \times 0,1294 = 77,1$.)

Der zu diesem Versuche benutzte Eisenvitriol muss rein sein. Man

*) Grahams Lehrbuch der Chemie, bearbeitet vom Prof. Otto, Bd. II, Pag. 568.

bereitet ihn nach Otto am besten, indem man rostfreie eiserne Nägel in verdünnter Schwefelsäure, zuletzt unter Erwärmen auflöst, man filtriert die noch etwas warme Lösung ab und versetzt dieselbe, so wie sie abläuft, mit Weingeist so lange noch ein Niederschlag dadurch entsteht. Dieser Niederschlag ist der Eisenvitriol; man sammelt ihn auf einem Filter, süsst ihn mit Weingeist sorgfältig aus und breitet ihn dann zum Abtrocknen an der Luft auf Fliesspapier aus. Wenn derselbe nicht mehr nach Weingeist riecht, bringt man ihn in gut zu verschliessende Gefässe. Er muss ein trockenes krystallinisches Pulver von bläulich weisser Farbe darstellen und hält sich, wenn er diese Beschaffenheit zeigt, nicht allein in verschlossenen Gefässen, sondern auch der Luft ausgesetzt, wenn diese nicht zu feucht ist, unverändert. Man kann auch gut krystallisierten oxydfreien und ausserdem reinen Eisenvitriol nehmen, ihn zu Pulver zerreiben, dies Pulver entweder zwischen Tuchlappen oder zwischen Fliesspapier kräftig pressen und dann ih gut zu verschliessende Gefässe bringen.

Das rothe Blutlaugensalz muss frei von dem gelben Blutlaugensalze sein.

Otto bemerkt noch, dass wenn der Braunstein sehr fein pulverisiert angewandt wird, die Auflösung und Desoxydation durch den Eisenvitriol schon in der Kälte schnell erfolgt; die gröbern Antheile verschwinden beim Erwärmen leicht. So lange die Flüssigkeit von dem Braunsteinpulver noch sehr schwarz erscheint, braucht man mit dem Zugeben des Eisenvitriols nicht ängstlich zu sein, erst wenn die Flüssigkeit anfängt heller zu werden, setzt man vorsichtiger von diesem hinzu.

Diese Methode von Otto leidet an dem Fehler, dass man entweder Gefahr läuft durch zu starken Zusatz von Eisenvitriol eine unnöthige Menge desselben zuzusetzen oder dass Chlor, ohne Einwirkung zu äussern, sich aus der Flüssigkeit entwickelt, wenn man zu wenig oder zu langsam Eisenvitriol nachgibt.

Eine ähnliche Fehlerquelle besitzt die Methode von Fikentscher nicht, sobald man für genügende Abkühlung und Oberfläche des Kupfers sorgt; aber bei ihr ist der schwärzliche Überzug des Kupfers ein wenigstens unangenehmer, wenn nicht störender Übelstand.

Levol hat bei seiner Braunsteinprobe *) die Fehlerquelle der Methode von Otto zu vermeiden gesucht. Seine Probe besteht darin, dass der Braunstein zunächst mit Salzsäure und einer bestimmten überschüssigen Menge Eisenchlorür behandelt wird, wodurch sich je nach der Güte des Braunsteins mehr oder weniger Eisenchlorid bildet. Sodann setzt man eine Auflösung von chlorsaurem Kali hinzu, deren Gehalt man kennt. Sobald freies Chlor anfängt sich zu entwickeln ist alles überschüssige Eisenchlorür in Chlorid verwandelt. Die verbrauchte Menge chlorsaures Kali wird bestimmt und nun hat man die Data zur Berechnung.

---

*) Dinglers polytechn. Journal, Bd. LXXXV, Pag. 299. aus Journal de Pharmacie (März 1842).

Das Beginnen der Chlorentwickelung muss jedoch als ein ziemlich unsicheres Kennzeichen angesehen werden: so dass diese Methode nicht vorzüglicher, als die von Otto ist.

Letztere gibt bei gehöriger Aufmerksamkeit gut brauchbare Resultate und bleibt richtig, wenn auch Eisenoxyd im Braunsteinerze enthalten ist. Sie wurde aus dem Grunde hier mitgetheilt, weil der Probierer eine um so grössere Sicherheit erzielen kann, wenn er ein frägliches Braunsteinerz nach beiden Methoden untersucht, da solche bei richtiger Ausführung dasselbe Resultat liefern. Die bei den Proben zu gestattende Fehlergrenze beträgt nicht ein Chlorprocent auf oder ab.

Eine ältere Prüfungsmethode des Braunsteins beruhet darauf, den Werth desselben durch die Sauerstoffmenge zu bestimmen, welche er beim Glühen abgibt. Sie ist jetzt ganz verlassen, schon deshalb, weil ein etwaiger Gehalt des Erzes an kohlensauren Salzen oder Wasser leicht zu Irrungen Veranlassung gibt, jedenfalls aber besondere Nebenversuche nöthig macht.

Die von Gay-Lussac *) angegebene Prüfung ähnelt in etwas (obgleich nur entfernt) den von Fikentscher und Otto angegebenen Methoden, ist aber weit umständlicher.

Eine schon früher von Berthier und Thomson angegebene Methode beruhet darauf, dass 1 Aeq. Mangansuperoxyd, indem es seinen überschüssigen Sauerstoff bei Vorhandensein von Schwefelsäure und Kleesäure (oder auch nur von Kleesäure allein) abgibt, gerade 1 Aeq. Kleesäure in 2 Aeq. Kohlensäure verwandelt, welche gasförmig entweicht, so dass also 2 Aeq. entwickelter Kohlensäure = 1 Aeq. Sauerstoffüberschuss sind. Berthier leitete die Kohlensäure in Barytwasser und bestimmte die Menge der erhaltenen kohlensauren Baryterde. (1 Theil derselben ist = 0,04057 überschüssigem Sauerstoff.) Diese Methode ist neuerdings von Fresenius und Will **) weiter ausgebildet und dahin abgeändert, dass die Zersetzung in einem kleinen einfachen und gewogenen Glasapparate vorgenommen und das Gewicht der entweichenden Kohlensäure unmittelbar gefunden wird.

Einfacher und kürzer ist jedoch die Prüfung von Fikentscher und daher für die gewöhnlichen Fälle annehmbarer.

Der Handelswerth einer Braunsteinsorte hängt jedoch nicht lediglich von dem zu entwickelnden Sauerstoffüberschusse und danach der zu erzeugenden Chlormenge ab, sondern ausser Reinheit (also auch mehr oder weniger Frachtkosten &c.) und Art der mechanischen Beschaffenheit (ob grobes Stufferz oder

---

*) Journal für techn. und ökonom. Chemie von Erdmann, Bd. IV. Pag. 274. (aus Diction. technolog. 13.)

**) Fresenius und Will, neues Verfahren zur Prüfung der Pottasche, der Soda, Aschen und Säuren, insbesondere des Essigs, so wie auch des Braunsteins. Heidelberg 1843.

Schlich &c.) kommen noch solche Beimengungen des Erzes in Betracht, welche bei der Benutzung desselben zur Chlorentwickelung einen Theil Salzsäure sättigen, welcher dann kein Chlor liefert. Diese Beimengungen sind vorzugsweise kohlensaure Kalkerde (auch kohlensaure Baryterde) und Eisenoxyd.

Die Menge der kohlensauren Salze lässt sich durch einen besonderen Versuch ermitteln, indem man das Erz mit Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure behandelt, welche nur diese Salze weglösen, den Rückstand auf ein getrocknetes und gewogenes Filter bringt, aussüsst, trocknet und wiegt. Der Gewichtsverlust gibt die Menge der kohlensauren Salze an. War dieses kohlensaure Kalkerde, so werden 632,46 Theile derselben 445,13 trockene Chlorwasserstoffsäure oder 1296 Theile einer Säure von 1,17 specifischem Gewicht sättigen und ohne Wirkung für Chlorentwickelung verbrauchen.

Die Menge des vorhandenen Eisenoxydes muss nach der Methode von Fikentscher durch einen besonderen Gegenversuch in Berechnung gezogen werden, wie Pag. 307. angegeben wurde. Es seien durch das Eisenoxyd v Theile Kupfer in Lösung gegangen, so enthält das Erz von ersterem $\frac{v \cdot 40}{81,7}$ Theile (Pag. 261). 1956 Theile Eisenoxyd verlangen nun zu ihrer Sättigung ($3 \cdot 445,13 =$) 1365 Theile trockener Salzsäure oder 3888 Theile einer Säure von 1,17 specif. Gewicht.

Je mehr kohlensaure Salze und Eisenoxyd bei gleicher Chlorentwickelungsfähigkeit ein Braunsteinerz enthält, um so geringer ist demnach sein Handelswerth.

Die Chlorentwickelungsfähigkeit der im Handel vorkommenden Braunsteinsorten ist sehr verschieden; die mineralogische Beschaffenheit kann mitunter dazu dienen, solche im voraus mehr oder weniger annähernd abzuschätzen. So würde z. B. reinster Graubraunstein, Manganit *), $\dddot{Mn}$ + Aq., dessen Aeq. zu

*) Das von Ilfeld am Harz in den Handel gehende Braunsteinerz ist nicht reiner Graubraunstein, sondern mit andern Species gemengt, wodurch dessen Chlorentwickelungsfäigkeit in Bezug auf die besseren Sorten ein Beträchtliches höher wird. Fikentscher erhielt von den Braunsteinsorten von Ilmenau und dessen Umgegend 55—79 Chlorprocente (von ganz reinem Pyrolusit 79,85 Procent); von dem Psilomelan

1104,25 angenommen werden kann nur 1 Aeq. Sauerstoff = 100 oder 9,058 Procent Sauerstoff = 40,08 Chlorprocent entwickeln können.

XVI. Proben auf Arsenik.

Alle Mineralien oder Gemenge von Mineralien, welche für sich einer Destillation unterworfen metallisches Arsenik oder ein Schwefelarsenik, oder welche beim Rösten arsenige Säure in grösserer Menge entwickeln, können Erze für die Arsenikhütten sein. Diejenigen Mineralien jedoch, welche neben Arsenik noch Antimon in grösserer Menge enthalten, sind hiervon ausgeschlossen, ebenso auch die arsenig- und arseniksauren Salze. Mineralien, welche in diese Klassen gehören, werden aus verschiedenen Gründen nicht von den Arsenikhütten benutzt; auch werden sehr reiche Silbererze, um nicht Silberverluste zu erleiden, falls sie auch in grösserer Menge arsenikalische Produkte gewinnen lassen sollten, nicht zu einer vorgängigen Benutzung auf dieselben verwendet, wohl aber Erze von mittlerem und armen Silbergehalte. Demnach können die Erze für die Gewinnung arsenikalischer Produkte geeignet angesehen werden, welche folgende Mineralien enthalten: gediegen Arsenik, Speiss- und Glanzkobalt, Kupfernickel, Nickelarsenikkies, Weissnickelkies, Tennantit (sehr selten), ferner die Arsenikkiese, sowohl die reinen, als auch die nickel- und kobalthaltigen und das Arsenikeisen, (Arsenikkies und Arsenikeisen sind die gewöhnlichsten Arsenikerze), ausserdem noch die beiden natürlichen Arsensulphuride. Da Schwefelkies bei der Destillation Schwefel abgibt, so kann er für die Darstellung der Arsensulphuride ebenfalls als nutzbares Erz angesehen werden.

Die Produktion des Arseniks und der arsenikalischen Hüt-

---

von Schneeberg 60,2 Chlorprocente. Berthier von dem Braunsteine von Crettnich bei Saarbrück 75,25 und von mehreren Sorten in Frankreich 46,84 — 76,38 Chlorprocente, dagegen von einigen Sorten aus Piemont nur 27,89 — 44,26 Chlorprocente.

tenprodukte geschieht nun theils als Nebengewinnung in hüttenmännischen Anlagen, welche den Arsenik aus ihren Erzen und Produkten zu entfernen haben, z. B. bei der Gewinnung der Kobaltpräparate und des metallischen Nickels, ferner bei der Zugutemachung arsenikalischer Zinnerze und nicht sehr reicher Silbererze; grösstentheils aber in besonderen Arsenikhütten, welche Arsenikkiese, Arsenikeisen und weit seltener die natürlichen Arsensulphuride, so wie auch die von den Anlagen ersterer Art mitunter gelieferte unreine arsenige Säure (graues Giftmehl, grauen Arsenik), ausserdem mitunter Schwefelkies oder auch Schwefel als Rohmaterialien verwenden.

Die Arsenikhütten liefern als für den allgemeinen Handel brauchbare Produkte:

1. Metallischen Arsenik (Fliegenstein).
2. Arsenige Säure (weissen Arsenik, Arsenikglas).
3. Diverse Arsensulphuride (farbige Arsenikgläser).

Zu untersuchen, wie viel sich aus einem gegebenen Erze oder Zwischenprodukte von den obigen Produkten hüttenmännisch gewinnen lasse, ist Gegenstand der dokimastischen Probe. Die Untersuchung der Erze, wie aller Hüttenprodukte, auf ihren wirklichen Gehalt an Arsenik gehört ganz in das Gebiet der analytischen Chemie. In sehr vielen Körpern, namentlich Hüttenprodukten, kann man jedoch den Arsenik nicht nur qualitativ sondern auch annähernd dokimastich quantitativ auf folgende Art bestimmen; doch ist dann erforderlich, dass die zu untersuchende Substanz ausser Arsenik (und Antimon) keinen Körper enthält, welcher höher oxydiert eine Säure bildet, welche mit Silberoxyd ein im Wasser unlösliches Salz gibt. Die zu untersuchende Substanz wird als feinstes Pulver mit mehreren (5—6) Volumen Salpeter, der chemisch rein und namentlich frei von jeder Chlorverbindung sein muss, genau zusammengerieben und damit in einem Thontiegel, der nur etwa bis zur Hälfte angefüllt sein darf, bei langsam steigender Hitze ½ Stunde lang stark roth geglüht. Die Masse wird aus dem Tiegel abgelöst und mit heissem destillierten Wasser vollständig ausgelaugt, welches das gebildete arseniksaure Kali nebst überschüssigem Kali aufnimmt. Diese Flüssigkeit wird mit

sehr verdünnter reiner Salpetersäure neutralisiert und schwach angesäuert. Sollte hierbei ein (erdiger oder Antimon enthaltender) Niederschlag entstehen, so wird dieser abfiltriert und die klare Lösung mit salpetersaurer Silberlösung versetzt bis durch diese kein Niederschlag mehr entsteht. War Arsenik in der Substanz, demnach arseniksaures Kali in der Lösung enthalten, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag von halbbasischem arseniksaurem Silberoxyde ($3 Ag O + As_2 O_5$), welcher vollständig ausgesüsst und getrocknet in 100 Theilen 16,2 Theile Arsenik enthält. Entsteht durch das salpetersaure Silberoxyd gar kein oder ein weisser Niederschlag, so war kein Arsenik vorhanden. Erfolgte jedoch ein gelb gefärbter Niederschlag, so kann dieser aus arsenigsaurem Silberoxyde bestehen. Er muss vor dem Löthrohre weiter behandelt werden und wenn sich hier ein Arsenikgehalt ergibt, so war der in dem Probiergute enthaltene Arsenik nur unvollständig gesäuert und die Probe muss dann mit einer neuen Menge des Probierguts sorgsamer und mit grösserem Salpeterzusatze wiederholt werden, um allen Arsenik vollständig in Arseniksäure umzuändern. Sehr genaue Resultate kann diese Methode nicht gewähren, doch ist sie weit einfacher, als ein analytisches Verfahren.

1. Dokimastische Probe auf die technisch darstellbare Arsenikmenge.

Der Absatz und deshalb die Darstellung des metallischen Arseniks auf den Hütten ist gewöhnlich nicht beträchtlich. Es wird gewöhnlich Arsenikeisen oder arsenige Säure hierzu verwendet, doch würde gediegener Arsenik noch zweckmässiger hierzu benutzt werden. Sind Schwefelverbindungen in schädlicher Menge vorhanden, so zeigen sich diese deutlich durch das Resultat der Probe und kann in diesem Falle der untersuchte Körper nicht zur Darstellung des reinen Arseniks verwendet werden, wenigstens nicht ohne ihm bei der Destillation etwas Pottasche oder gebrannten Kalk zur Bindung des Schwefels zuzusetzen. Die nöthige Menge dieses Zusatzes lässt sich leicht durch einige Proben dadurch ermitteln, dass man mit ihm steigt bis sich der durch die Destillation gewonnene Arsenik dem Anscheine nach frei von Schwefelarsenik zeigt.

Die Probe selbst wird nun auf die Art ausgeführt, dass man die Erze, welche gediegen Arsenik oder Arsenikeisen enthalten, ziemlich fein zerkleint in eine thönerne Retorte oder ein solches an dem einen Ende geschlossenes Rohr füllt. Man nimmt wohl bis zu 25 Loth Civilgewicht und mehr zu einer Probe. Enthält das Probiergut arsenige Säure, so ist ein Zusatz von 16—20 Procent fein gepulverter, trockner Holzkohle zur Reduction derselben erforderlich, auch wird dann die Probe nach dem Einfüllen noch mit einer Lage Kohlenklein bedeckt. Reine arsenige Säure auf Arsenikgehalt zu untersuchen kann füglich unterbleiben, da man weiss, dass diese in 100 Theilen 75,81 Arsenik enthält; doch steht diese Menge technisch nie ganz zu gewinnen. Gewöhnlich wird aber eine unreine arsenige Säure, das graue Giftmehl (arsenige Säure, gemengt mit Arsenik, auch wohl etwas Schwefel, dann mit Flugstaub von den Erzen, Kohle, Russ &c.) angewendet, dessen Arsenikgehalt keinesweges constant ist. In den nicht zu engen Hals der Retorte oder des Rohrs wird ein zusammengerolltes dünnes Eisenblech gelegt und sodann eine gut schliessende Vorlage angepasst, in deren Lutum man eine kleine Öffnung lassen muss, wenn Kohle mit zugesetzt war. Als Vorlage kann wohl eine grosse Kupfertute dienen, deren Öffnung man etwas erweitert hat. Retorte oder Rohr wird nun in einen passenden Ofen zur Destillation des Arseniks so eingelegt, dass der Hals durch die Luft gut abgekühlt werden kann. Es ist räthlich den Theil des Rohrs zuerst zu erhitzen, welcher die Lage Kohlenklein enthält, um die Sublimation unzersetzter arseniger Säure zu vermeiden; sodann wird das ganze Rohr oder die Retorte allmählich bis zum Rothglühen erhitzt und 1—1½ Stunden in dieser Temperatur erhalten. Um ein Verstopfen des Halses, welcher das Blech enthält, durch an einer Stelle sich anlegenden Arsenik zu verhüten, kann man wohl diesen Theil des Halses durch einige aufgelegte Kohlen mässig erwärmen, bevor die Sublimation beginnt; ist die Operation im Gange; so nimmt man die Kohlen wieder fort. Nach dem Erkalten wird die Vorlage untersucht, das Eisenblech behutsam aus dem vordern Halse gezogen und aufgebogen, wobei sich der anhaftende Arsenik ablöst. Aller sublimierter Ar-

senik wird sorgfältig gesammelt und gewogen; bei gerathener Probe zeigt er sich metallisch und dem grössten Theile nach krystallinisch und Probe und Gegenprobe stimmen *); war die Reduction unvollständig, konnte Luft in den Retortenhals zutreten oder war mit zu geringen Mengen gearbeitet, so hat sich mehr oder weniger Arseniksuboxyd oder arsenige Säure gebildet, welches den Arsenik als schwarzes Pulver oder als weisse Kruste verunreinigt.

2. Dokimastische Probe auf die technisch darstellbare Menge arseniger Säure.

Diese Probe wird, so weit mir bekannt ist, auf keiner Arsenikhütte vorgenommen, da bei diesen die Beschaffenheit der

*) Wir kennen den Arsenik in zwei Zuständen, welche Berzelius allotropische Zustände genannt hat. (Poggend. Ann. Bd. LXI, Pag. 7.). Der eine As_α entsteht, wenn Arsenik in Gasform mit einem andern erhitzten Gase (welches bei der Reduction der arsenigen Säure mittelst Kohlenpulver Kohlensäure und Kohlenoxydgas ist) sich auf die Theile des Sublimationsapparats absetzt, welche nicht so stark erhitzt wurden. Er ist dunkelgrau, krystallisiert und oxydiert sich an der Luft, besonders bei etwa + 40° C, wobei er zu einem schwarzen Suboxyd zerfällt. Der andere As_β entsteht, wenn man Arsenik stark erhitzt oder in einem Gefässe sublimiert, wo der zur Ablagerung des Sublimats bestimmte Theil dem Punkte nahe gehalten wird, bei welchem das Arsenik Gasform annimmt. Er setzt sich dann aus einer Atmosphäre von nur Arsenikgas ab. Er ist fast weiss, stark metallglänzend, hat ein grösseres specifisches Gewicht als der vorhergehende und ist, auch in dem feinsten Pulver, unveränderlich an der Luft, selbst bei + 70° bis 80° und zuweilen gar bedeutend über + 100° C.

Handelswaare ist der Arsenik, den Berzelius mit As_β bezeichnet und diesen muss man gewöhnlich auch bei der Probe dadurch zu erzielen suchen, dass man mit nicht zu kleinen Mengen des Probierguts arbeitet, keine zu grossen Vorlagen wählt und zu starke Abkühlung derselben verhütet. Am schönsten bildet er sich bei der Probe in den Theilen der Retorte oder des Rohrs, welche dem Feuer am nächsten lagen.

Ist der metallische Arsenik nicht zu Handelswaare, sondern etwa zur Darstellung des rothen Arsenikglases bestimmt, so lässt sich der Arsenik in dem Zustande As_α leichter als in dem von As_β weiter verarbeiten. Sucht man nun durch die Probe letzteren Zustand zu erreichen, so lassen sich die günstigsten Umstände hierfür nach dem Gesagten leicht richtig herstellen.

Rohstoffe sich selten sehr verändert; ihre Ausführung könnte jedoch mitunter, etwa zur Begründung einer neuen Anlage &c. nützlich werden. Man kann diese Probe auf zwei Wegen vornehmen. Einmal so, dass man die Gesammtmenge an Arsenik im Probiergute durch eine Analyse oder nach der Pag. 313. angegebenen Methode bestimmt, dann eine andere Quantität des Probierguts unter der Muffel auf eine solche Weise röstet, wie dieses beim grossen Betriebe auszuführen steht und nun wieder durch die Analyse oder nach obiger Methode untersucht, wie viel im abgerösteten Probiergute an Arsenik zurückgeblieben ist. Die Differenz im Arsenikgehalte gibt, auf arsenige Säure berechnet, die Menge der technisch darstellbaren arsenigen Säure an. Oder man stellt sich für die dokimastische Probe eine Vorrichtung im verjüngten Maasstabe her, welche der beim Gewinnungsprocess im Grossen benutzten nachgebildet ist. Dies geschieht etwa dadurch, dass in einen transportablen Muffelofen eine besonders zu diesem Zwecke geformte Muffel eingesetzt wird, welche bis auf einen niedrigen Muffelmund und einen kurzen Hals am hinteren Theile des Gewölbes geschlossen ist. In der Hinterseite des Muffelofens ist eine Öffnung, um durch solche eine Röhre einzubringen, welche mit dem hintern Halse der Muffel luftdicht verbunden und lutiert wird; das andere Ende dieser Röhre ist ausserhalb des Muffelofens mit einem geräumigen und kalt gehaltenen Blechkasten verbunden, welcher im Innern mit Scheidewänden versehen ist und dadurch in mehrere Zellen getheilt wird. In der letzten derselben ist eine Öffnung für den Abzug der Gase, welche die Muffel passiert und in dem Rohre und Blechkasten die gebildete arsenige Säure abgesetzt haben. Diese Öffnung kann noch mit lockerer Leinwand überspannt sein. In der Muffel werden nun nach und nach mehrere Pfunde des zu untersuchenden, in gröbliche Stücke zerkleinten Erzes abgeröstet und dann die arsenige Säure, welche sich im Rohre und besonders im Blechkasten abgesetzt hat, zusammengekehrt und verwogen; sollte sie nicht weiss erscheinen, so müsste sie nochmals in die Muffel zurückgebracht und von neuem verröstet werden. Man könnte auch eine an beiden Enden offene, thönerne Röhre mit einer schwachen Neigung durch einen Zugofen

hindurch legen und das höher gestellte Rohrende sogleich oder durch ein zweites Rohr mit dem obigen Blechkasten verbinden. Nachdem man Erz in das Rohr gelegt hat, heizt man den Ofen und lässt durch die untere Rohröffnung atmosphärische Luft über das glühende Erz streichen.

Auch könnte die Probe aushülfsweise in einer offenen, etwas langen Glasröhre geschehen, in welche man von dem Erze einlegt, sodann etwas neigt und das Erz in der Röhre erhitzt. Nach der Röstung wird der kalt gehaltene obere Theil der Röhre abgeschnitten und gewogen, sodann vollständig von der arsenigen Säure gereinigt und nach dem Trocknen wieder gewogen. Die Differenz gibt die Menge der arsenigen Säure.

Soll eine unreine arsenige Säure auf den Gehalt an reiner Säure untersucht werden, so kann man

a. eine gewogene Quantität davon anhaltend mit Wasser kochen, dadurch die reine arsenige Säure auflösen und ausziehen und dann den unlöslichen getrockneten Rückstand wiegen. Hierbei ist zu bemerken, dass 1 Theil arsenige Säure zwar in 12 Theilen kochendem Wasser sich auflösen kann, aber beim Abkühlen nur in 20 Theilen Wasser gelöst bleibt. Man wird also zur Abkochung wenigstens das 24fache Gewicht an Wasser nehmen müssen. Ausserdem muss diese mehrere Stunden fortgesetzt und das verdampfende Wasser wieder nachgegossen werden. Auch hat man der Sicherheit wegen diese Auskochung mit Wasser noch ein oder mehrere Male zu wiederholen. Zur Controlle kann man auch die Auskochung einer gewogenen Menge des Probierguts mit einer wässrigen Pottaschen- oder Sodalösung vornehmen. Es geht dann die Auflösung der arsenigen Säure ganz ungleich schneller indem sich arsenigsaures Kali oder Natron bildet. Da jedoch das Alkali auf andere in der unreinen arsenigen Säure enthaltene Körper (antimonige Säure, Schwefelverbindungen &c.) ebenfalls einwirkt, so kann man diese Auskochung mit Pottaschenlösung nur als annähernde Controlle benutzen.

b. Oder man kann in einem verschlossenen thönernen Kolben oder einer dergleichen Retorte eine Sublimation vornehmen. Es wird allein der Boden der Retorte erhitzt

und dieses geschieht am einfachsten über freiem Kohlenfeuer. Der Hals der Retorte wird leicht verstöpselt und man bedarf kaum einer Vorlage. An der kälter gehaltenen oberen Wölbung (Kuppel) der Retorte setzt sich bei länger anhaltendem Feuer die sich sublimierende arsenige Säure fest und sintert zu einer festen Masse zusammen, welche jedoch nicht so weich wird, dass sie wieder auf den Boden zurücktropft.

Hält die zu untersuchende arsenige Säure ausser andern mechanischen Verunreinigungen zugleich noch erhebliche Mengen Arsenik oder Arseniksuboxyd, so kann man deren Menge nöthigenfalls dadurch bestimmen, dass man eine grössere Quantität des Probierguts mit Wasser oder Pottaschenlösung auskocht und den unlöslichen Rückstand bei Zusatz von Kohle einer Probe auf die darstellbare Arsenikmenge unterwirft.

3. Dokimastische Probe auf die Arsensulphuride.

Es ist für diese Proben zu merken, dass zwar das rothe Schwefelarsenik (rothes Arsenikglas) leichtflüssiger als das gelbe Schwefelarsenik (gelbes Arsenikglas) ist und letzteres wieder leichtflüssiger als die arsenige Säure, dass jedoch, sollen sich die Sulphuride bei einer Destillation erzeugen, besonders dann wenn dieses bei einer Destillation unmittelbar aus den Erzen geschehen muss, zu ihrer Darstellung eine weit höhere Hitze erforderlich ist, als bei der sie für sich sublimiert werden können. Rothglühhitze genügt jedoch auch dann noch völlig zu diesen Proben.

Von den früher genannten Mineralien geben ausser den beiden natürlichen Arsensulphuriden nur Arsenikkies ($Fe\,S^2 + Fe\,As^2$) wie auch die entsprechend zusammengesetzten Kobalt- und Nickelverbindungen ($Co\,S^2 + Co\,As^2$, Glanzkobalt und $Ni\,S^2 + Ni\,As^2$, Nickelarsenikkies) bei der Destillation in verschlossenen Gefässen anfänglich etwas Schwefelarsenik. Bei der weiteren Destillation entwickelt sich aus ihnen nur reiner Arsenik, indem Eisensulphuret arsenikfrei zurückbleibt. Wird aber gediegener Arsenik, Arsenikkies oder Arsenikeisen ($Fe\,As^2$), welche gewöhnlich nur zu Gebote stehen, mit Schwefelkies gemengt einer Destillation unterworfen, so kann je nach der

Menge des angewandten Schwefelkieses aus diesem Gemenge sowohl ein gelbes, als auch ein rothes Schwefelarsenik gewonnen werden. Statt des Schwefelkieses kann man Schwefel bei der Destillation mit zusetzen; auch kann man statt obiger Arsenikerze reine oder unreine arsenige Säure (sowohl mit als, namentlich bei gelbem Arsenikglase, ohne Kohlezusatz) mit einem Zusatze von Schwefelkies oder von Schwefel einer Destillation unterwerfen. Aus rothem Schwefelarsenik durch Zusatz von Schwefel bei der Destillation oder beim Zusammenschmelzen ein gelbes Schwefelarsenik zu erzeugen gelingt nicht recht. Auch lässt sich durch einfaches Zusammenschmelzen in niedriger Temperatur von weissem Arsenikglase mit Schwefel ein gelbes und durch Zusammenschmelzen von metallischem Arsenik mit Schwefel ein rothes Arsenikglas erzeugen. Es erzeugen sich jedoch hierbei, besonders im letzteren Falle, ausser dem gewünschten Farbenglase abweichend zusammengesetzte Sublimate, welche besonders berücksichtigt werden müssen.

Die dokimastische Probe auf Arsensulphuride kann nun einen doppelten Zweck haben, einmal kann man durch sie ermitteln wollen, welche Menge Arsensulphurid aus einem vorliegenden Erze (natürliches mit Gangart gemengtes Operment) oder Erzgemenge (Arsenikkies &c. mit Schwefelkies) oder aus einem künstlichen Gemenge durch eine Destillation zu gewinnen steht und von welcher Beschaffenheit das Produkt ausfällt; oder man sucht durch die Probe (Beschickungsprobe) zu erfahren, welche Zuschläge und in welcher Menge man solche bei der Destillation einer vorliegenden Substanz zusetzen muss, damit ein Arsenikglas von bestimmter Farbe als Produkt erscheint und welche Quantität desselben man zu erwarten habe.

Für diesen letzteren Zweck ist oft eine stöchiometrische Rechnung förderlich.

Rothes Arsensulphurid ($As\,S^2$) besteht in 100 Theilen aus 29,971 Schwefel und 70,029 Arsenik; gelbes Arsensulphurid ($As\,S^3$) aus 39,097 Schwefel und 60,903 Arsenik. Sind nun die Substanzen, welche Arsenik entwickeln sollen, keine rein aufbereitete Mineralspecies oder reine arsenige Säure, so muss man solche für Anstellung dieser Rechnung zuvor einer Probe auf

die darstellbare Arsenikmenge unterwerfen. Dasselbe gilt für Schwefelkies und Schwefel, welche man dann zuvor einer Probe auf Schwefel (siehe den folgenden Abschnitt) zu unterwerfen hat. Nach dem Ausfalle dieser Proben lässt sich dann annähernd berechnen, welche verhältnismässige Mengen der Substanzen für die Gewinnung eines verlangten Arsensulphurides gemeinschaftlich der Destillation zu unterwerfen sind. Nie darf man jedoch versäumen, das Resultat der Berechnung durch die Ausführung einer Probe nach den berechneten Verhältnissen zu controllieren.

Bei der hüttenmännischen Gewinnung der Arsensulphuride bezweckt man jedoch keineswegs bestimmte constante chemische Verbindungen herzustellen, sondern man hat die Erzeugung einer bestimmten Farbe zum Ziele, da sich nach der Schönheit und Reinheit derselben ganz vorzugsweise der Preis der Arsensulphuride richtet. Für die Gewinnung einer schönen rothen Farbe muss man das stöchiometrische Verhältnis noch ziemlich genau einhalten, auch Einmengungen von arseniger Säure zu vermeiden suchen; das gelbe Arsenikglas ist aber fast stets ein gelbfarbiges Gemenge von gelbem Arsensulphurid und arseniger Säure, welche zu einem homogenen Ganzen verbunden sind. Ein Drittel, oft schon 1/5 oder noch weniger Schwefel, als die stöchiometrische Rechnung verlangt, reicht hin, um die arsenige Säure hübsch gelb zu färben, was man für die Beschickungsproben sehr zu berücksichtigen hat.

Die Destillation für die Proben auf Arsensulphuride wird ausgeführt wie eine Probe auf Arsenik, nur lässt man das zusammengebogene Eisenblech aus dem Retortenhalse fort. Ist hierbei arsenige Säure mit in das Rohr oder die Retorte gebracht, so muss stets im Lutum eine kleine Öffnung bleiben, wenn auch keine Kohle mit zugesetzt ist, da sich dann schweflige Säure entwickelt. Fallen die bei der Probe sublimierten oder abdestillierten Arsenikgläser streifig oder nicht ganz gleichmässig in der Farbe aus, so muss das Produkt bei möglichst abgehaltenem Luftzutritt und gelinder Hitze zusammengeschmolzen und dann erst die Farbe beurtheilt werden.

Man kann auch ohne Sublimation durch einfaches Zusam-

menschmelzen von reiner arseniger Säure mit wenigen Procenten gereinigtem Schwefel ein gelbes Arsenikglas gewinnen, ebenso auch durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit feingepulvertem Arsenik ein rothes Arsenikglas. Dieses Zusammenschmelzen kann bei gelinder Hitze, im grossen in bedeckten eisernen Kesseln oder retortenartigen Vorrichtungen mit Vorlagen, bei den dokimastischen Proben am besten in kleinen Glaskolben geschehen.

XVII. Proben auf Schwefel und auf Rohstein (Lech.)

A. Dokimastische Untersuchung der Schwefelerze.

Der Berg- und Hüttenmann betrachtet nur

a. gediegenen Schwefel und solchen enthaltende erdige Körper, dann

b. höhere Schwefelungsstuffen der Metalle, namentlich die des Eisens (und Kupfers) als Schwefelerze.

Erstere Erze lassen fast ihren ganzen Schwefelgehalt bei der hüttenmännischen Bearbeitung gewinnen, letztere dagegen bei dem gegenwärtigen Stande der Hüttenkunde nur einen Theil desselben, nemlich nur denjenigen, welchen die höheren Metallschwefelungen bei einer Destillation, sich zu niedrigern Schwefelungsstuffen zersetzend, abgeben können. Bei dieser zweiten Klasse von Erzen interessiert es also den Hüttenmann in Bezug auf Schwefelgewinnung nicht, den ganzen Schwefelgehalt des Erzes zu erfahren. Diesen zu bestimmen ist auf dokimastischem Wege auch weder bei diesen noch anderen Erzen und Hüttenprodukten möglich und kann nur durch Hülfe der analytischen Chemie geschehen. Die nachfolgende dokimastische Probe auf Schwefel gibt nur den zur Zeit hüttenmännisch ausbringbaren Schwefelgehalt der Erze an.

Von dem trocknen und in gröbliche Stücke gepulverten Erze wird ¼ bis 1 Pfund Civilgewicht abgewogen und in eine Retorte oder Röhre gefüllt; diese in einen passenden Ofen gelegt

und nachdem der Hals der Retorte oder Röhre wie bei der Probe auf Quecksilber (Pag. 183.) mit einer theilweise mit Wasser gefüllten und kühl gehaltenen Vorlage durch einen kurzen feuchten Papier- oder Leinwandcylinder in Verbindung gebracht ist, wird bei allmählich steigender Hitze so lange gefeuert bis aller abdestillierbare Schwefel sich entwickelt hat und sich kein Schwefel weiter mehr in der Vorlage ansammelt. Um dieses gut beobachten zu können wähle man als Vorlage ein gläsernes Gefäss. Bei solchen Erzen, welche den Schwefel gediegen enthalten, kann man für die Destillation eine gläserne Retorte wählen, da bei der Untersuchung derselben die Hitze nicht höher gesteigert zu werden braucht, als gutes Glas aushält; bei den Erzen der zweiten Art muss jedoch die Hitze so gross sein, dass eine gläserne Retorte weich wird und so Gefahr ist, dass sie durch das Gewicht des Erzes zerdrückt und zerrissen wird; für diese Erze muss man daher eine thönerne Retorte wählen, welche jedoch nicht porös sein darf und welche man zweckmässig vorher mit einer schwachen Lage eines steifen Breies aus Lehm und Kochsalz (etwa gleiche Theile) überzogen hat, um sicherer die etwa vorhandenen feinen Poren zu verstopfen und zuzuschmelzen. Die Hitze muss bei diesen Erzen bis zur vollen Rothgluth gesteigert werden. Sind diese Erze reich, so werden sie vor dem Einfüllen zweckmässig mit Quarzsand vermengt, um ein Zusammenbacken derselben zu verhüten, da dieses eine Behinderung der Schwefelsublimation zur Folge haben würde. Bei armen Erzen oder denen der ersten Art ist dieser Zusatz überflüssig.

Der gewonnene Schwefel hat sich theils in der Vorlage angesammelt, theils im Retortenhalse angesetzt; das Innere des Retortenhalses muss recht glatt sein, um den Schwefel leicht und vollständig ablösen zu können. Der Schwefel wird bei 100° C getrocknet und gewogen. Probe und Gegenprobe müssen stimmende Resultate geben. *)

*) In Sicilien, welches jährlich 500000 Centner Schwefel aus Erzen erzeugt, welche gediegenen Schwefel enthalten, werden Erze mit 32—34 Procent Schwefel für sehr reiche, mit 25—26 Procent für reiche, mit 16—18 Procent für gute, mit 8—9 Procent für mittlere und

Der Schwefel aus Erzen, welche ihn gediegen enthielten, ist fast immer rein; der aus Schwefelmetallen dargestellte ist jedoch nicht selten durch Arsenik (auch wohl durch Selen) verunreinigt, welches so weit gehen kann, dass man schon aus der mehr oder weniger rothen Farbe des gewonnenen Schwefels auf einen derartigen Gehalt schliessen kann. *) Aber auch ein der Farbe nach reiner Schwefel kann Arsenik enthalten. Man kann einen solchen Arsenikgehalt entdecken, wenn man den fein gepulverten Schwefel längere Zeit mit Salpetersäure digeriert, die gewonnene klare Lösung zur Verdampfung der überschüssigen Säure einengt und dann salpetersaures Silberoxyd oder ein lösliches Kupfersalz zusetzt. Hat sich hierdurch ein Niederschlag gebildet, so wird dieser gesammelt, getrocknet und nach Vermengung mit Soda auf die bekannte Art vor dem Löthrohre auf Arsenik untersucht. (Ein Selengehalt würde sich zeigen, wenn man die durch Digestion des Schwefels mit Salpetersäure erhaltene und eingeengte Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure und dann mit einem schwefligsauren Alkali versetzte und stark erwärmte; Selen würde sich dadurch abscheiden und könnte der Absatz vor dem Löthrohre noch weiter untersucht werden.) Eine quantitative Untersuchung des durch die dokimastische Probe gewonnenen Schwefels gehört ganz in das Gebiet der analytischen Chemie.

Auf dieselbe Art wie die Erze können auch die Zwischenprodukte und Abfälle der Schwefelhütten untersucht werden.

Für den Fall, dass man sich bereits überzeugt hat, dass das Probiergut ausser Schwefel keinen Körper enthält, welcher durch die Hitze verflüchtigt wird, kann man nach Cramer die

---

mit 3—5 Procent für arme Erze gehalten. Reiner Schwefelkies (FeS^2) ändert sich beim Glühen für sich in verschlossenen Gefässen in Magnetkies ($6\,FeS + FeS^2$) nach Stromeyer um; 100 Theile desselben müssten demnach 23,1 Theile Schwefel geben, die Hüttenanlagen liefern aus ihm meist nur 15—18 Procent.

*) Zinnober würde, falls er mit solchen Schwefelerzen vorkommen sollte, sich gleichzeitig mit sublimieren und in den letzten Theilen des sich erzeugenden Schwefels enthalten sein.

dokimastische Probe so anstellen, dass man 1 Centner des Probierguts (um ein Schmelzen der Probe zu verhüten) mit 2—3 Centner reinem Quarz mengt und in eine Probiertute füllt, diese gut verschliesst und etwa ½ Stunde scharf glüht. Man wiegt sodann nach dem Abkühlen den Rückstand und berechnet den Gewichtsverlust als die darstellbare Schwefelmenge. Wesentlich ist, dass die Probiertute gut verschlossen wird, um eine Oxydation des Rückstandes möglichst zu vermeiden. Dieses Verfahren ist zwar einfacher, kann aber leicht zu falschen Resultaten führen und lehrt ausserdem die Beschaffenheit des darstellbaren Schwefels nicht kennen.

Wenn die Gewinnung des Schwefels bei den Hüttenprocessen aus höheren Metallschwefelungen nicht in verschlossenen Räumen geschieht, sondern derselbe bei den Röstarbeiten nur nebenher gewonnen wird, so kann man nur den bei dem grossen Betriebe entstehenden Schwefelverlust durch das Resultat der dokimastischen Probe controllieren.

Gegenwärtig werden an einigen Orten Schwefel- und Kupferkiese zur Schwefelsäuregewinnung auf die Art benutzt, dass das Erz in einer muffelartigen Vorrichtung von Aussen erhitzt und bei Luftzutritt so verröstet wird, dass die gebildete schweflige Säure in die Schwefelsäurekammern tritt. Bei diesem Verfahren lässt sich mehr schweflige Säure erzeugen, als dem durch die dokimastische Probe gewonnenen Schwefel entspricht. Man würde hier fast den ganzen Schwefelgehalt des Erzes in schwefliche Säure umändern können, wenn nicht dadurch ökonomische Nachtheile entständen, dass zur Abröstung der letzten Schwefelmengen ein unverhältnismässiger Aufwand an Brennmaterial erfordert wird. Die Abröstung wird daher von den verschiedenen Schwefelsäurefabriken nicht gleich weit getrieben. Um den Werth eines vorliegenden Erzes zur Schwefelsäurefabrikation zu bestimmen, ist es zweckmässig, den gesammten Schwefelgehalt des rohen Erzes durch eine Analyse zu bestimmen, darauf eine andere Portion des Erzes so weit abzurösten, als dieses im Grossen geschehen kann und dann wieder durch die Analyse den rückständigen Schwefelgehalt im gerösteten Erze zu suchen. Je grösser die Differenz dieser beiden Bestimmungen desto grösser

ist der Werth des Erzes für die Schwefelsäurefabrikation, falls nicht ein Arsenikgehalt der Erze &c. noch modificierend einwirkt.

B. Probe auf Rohstein oder Lech.

Die Vorschriften zur Anstellung der Proben auf Rohstein oder Lech weichen etwas, doch nicht sehr wesentlich von einander ab. Am allgemeinsten wird zu 1 Probiercentner des fein aufgeriebenen Probierguts ein bis zu 1—3 Centner gehender Zuschlag von Boraxglas (auch wohl ausserdem noch ¼—1 Centner metallfreies Glaspulver oder statt dessen, was jedoch weniger zweckmässig ist, etwas Flussspath) zugemengt, ferner einige (bis 10) Pfund Kohlenstaub oder, was sich für manches Probiergut noch zweckmässiger erweist, 6—10 Pfund Colophonium. Die Probe wird in einem gewöhnlichen kleinen Thontiegel oder in eine Probiertute eingefüllt und mit einer Lage Kochsalz bedeckt, hierauf mit einem auflutierten Thondeckel verschlossen und ½—¾ Stunden lang in eine scharf glühende Muffel oder einen gleich wirkenden Tiegelofen gestellt, so dass die ganze Masse bei abgehaltenem Luftzutritte in dünnen Fluss kömmt.

Der einzelne Zweck, für welchen man eine Probe auf Rohstein oder Lech anstellt, kann sehr verschieden sein. Man kann durch sie z. B. ermitteln wollen, ein wie grosses Ausbringen an Rohstein (Lech) man bei einem hüttenmännischen Concentrationsschmelzen behufs der Anreicherung armer Gold- und Silbererze aus einer gegebenen Beschickung zu erwarten habe oder wie weit eine beim Hüttenbetriebe ausgeführte Abröstung vorgeschritten ist, oder wie viel Rohstein ein Schwefelkies enthaltendes Erz erwarten lässt, oder auch wie weit die mechanische Aufbereitung silberhaltiger Fahlerze, nickelhaltiger Kobalterze &c. getrieben ist, oder wie gross die Menge des aus einem vorgerösteten oder rohen Kupfererze zu hoffenden Steinfalles ist u. dgl. Stets aber ist der allgemeine Zweck bei der Probe auf Rohstein, die in dem Probiergute enthaltenen Schwefelmetalle und die diesen analogen Arsenik- und Antimonverbindungen zu einem Korne (Rohstein, Lech) zusammenzuschmelzen und von den im Probiergute enthaltenen erdigen Substanzen und verschlackbaren Metalloxyden zu trennen; die gleichzeitig vorhandenen schwe-

felsauren, arsenigsauren &c. Metallsalze werden durch den Zusatz von Kohlenstaub oder Colophonium in Schwefel-, Arsenik-, &c. Metalle reduciert und fliessen bei der Probe mit dem Rohsteinkorn zusammen. Der Zuschlag von Borax, Glas &c. soll dazu dienen die erdigen und verschlackbaren Substanzen in einen sehr dünnen Fluss zu bringen, damit sich der Rohstein leicht zu einem einzigen Korne vereinigen könne. Alle im Probiergute enthaltenen höheren Schwefelungsstuffen oder Arsenikverbindungen werden bei diesem Schmelzen in entsprechende niedrigere Schwefel- und Arsenikverbindungen umgeändert. Man erfährt also durch das Gewicht des bei der Probe erhaltenen Rohsteinkorns nicht die Menge der wirklich in einem Probiergute enthaltenen Schwefel- und Arsenikmetalle, sondern man erhält nur ein Anhalten, wie hoch sich der Rohsteinfall aus dem Probiergute betragen würde, wenn man solches beim grossen Betriebe im Schachtofen mit Kohlen schmilzt und bei diesem Schmelzen für die Bildung einer guten Schlacke sorgt und dieses ist auch gewöhnlich der praktische Zweck, welchen man durch die Proben auf Rohstein erreichen will. Genau wird zwar das Resultat der Probe mit dem grossen Hüttenbetriebe selten übereinstimmen, da bei letzterem noch mehrere Umstände modificierend einwirken, aber diese Proben geben fast stets ein sehr gutes Schätzungsmittel und sind für diesen Zweck sehr zu empfehlen.

Der ausgebrachte Rohsteinkönig kann seinem Ansehen und äusseren Verhalten nach nur in einzelnen Fällen und auch dann nur ganz entfernt annähernd etwas über die Art der Schwefel- &c. Metalle bestimmen; dieses ist auch nicht Zweck der Probe, welcher man gewöhnlich nur Erze und Hüttenprodukte unterwirft, über deren Metallgehalte man bereits anderweitig mehr oder weniger Kenntnis hat.

Nachdem die Probe in dünnem Flusse gewesen ist, lässt man sie langsam erkalten. Beim Aufschlagen muss man behutsam verfahren und das erhaltene Rohsteinkorn, welches sich bei gerathener Probe leicht und vollständig von der Schlacke trennen lässt, bald wiegen, weil Rohsteinkönige, welche reich an Schwefeleisen sind, schon nach 1—2 Stunden zu einem

schwarzen Pulver an der Luft zerfallen. Rohsteinkönige dieser Art zeigen sich auf dem Bruche feinkörnig und haben eine gelbliche oder grünlich graue Farbe. Rohsteinkönige, welche neben einem nicht unbeträchtlichen Gehalte an Schwefeleisen viel Arsenik oder Antimon enthalten, sind auf dem Bruche feinkörnig, weissgrau und zerfallen erst nach mehreren Tagen. Ist der Gehalt an Schwefeleisen sehr geringe, der an Arsenik- und Antimonmetallen dagegen sehr bedeutend: so zerfallen die Rohsteinkönige gar nicht; ebenso zerfallen die nicht, welche viel Schwefelblei neben Schwefeleisen enthalten und diese sind dann weissgrau und mehr oder weniger blättrig auf dem Bruche. Die Strengflüssigkeit der Zinkblende erschwert die Rohsteinproben sehr, wenn sie neben Schwefeleisen in bedeutender Menge vorhanden ist. Der Rohsteinkönig wird dann strahlig auf dem Bruche, zerfällt auch nicht an der Luft. Wächst der Gehalt an Blende so sehr, dass er vorherrschend wird, so ist kaum noch oder gar nicht mehr eine Probe auf Rohstein möglich, da dann, selbst bei erhöhetem Zusatze von Borax, die Schlacke ganz mit Blende durchzogen zu sein pflegt und nur ein zu kleines oder gar kein gesondertes Rohsteinkorn erfolgt. Man pflegt wohl, ist merklich Blende im Probiergute enthalten, die Kochsalzdecke stärker zu nehmen, da hierdurch die Abtrennung des Rohsteins erleichtert wird.

XVIII. Dokimastische Untersuchung der Brennmaterialien.

Es sollen nur einige Versuche hier angegeben werden, welche sich mit den gewöhnlichen Utensilien des Probierers anstellen und ohne besondere Schwierigkeiten ausführen lassen.

Aus den Resultaten, welche diese Versuche liefern, lässt sich zwar keineswegs vollständig über den Werth und die Anwendbarkeit eines Brennmaterials zu bestimmten metallurgischen

Zwecken urtheilen, da ausser den durch eine dokimastische Untersuchung zu erörtern möglichen Eigenschaften der Brennmaterialien noch viele andere Eigenthümlichkeiten derselben von dem Hüttenmanne in Betracht gezogen werden müssen; ganz abgesehen von den oft fast ganz allein entscheidenden merkantilischen und ökonomischen Verhältnissen.

Alle Erfahrungen, welche die Hüttenkunde über die Anwendbarkeit und Bevorzugung gewisser Brennmaterialien zu den besondern hüttenmännischen Operationen gesammelt und theilweise zusammengestellt hat, muss der Hüttenmann kennen und benutzen, wenn er über ein bestimmtes Brennmaterial zu einem bestimmten Zwecke ein sicheres Urtheil fällen will. Aber es werden ihn oft die Resultate der dokimastischen Versuche bei seinem Urtheile leiten können und nicht weniger häufig werden ihm diese Versuche als Vorarbeit fast unerlässlich sein.

Ganz besonders tritt dieser Umstand bei der Beurtheilung der Brennmaterialien aus dem Mineralreiche ein.

Ohne vorgängige Versuche im Laboratorio anstellen zu wollen, wird man immer gezwungen bleiben, um die Brennkraft und Anwendbarkeit eines für den hüttenmännischen Gebrauch bestimmten Brennmaterials zu erfahren, dieses sofort in dem Ofen, auf dem Roste &c. versuchsweise anzuwenden, für den es verwendet werden soll, und die Wirkung zu beobachten, welche es liefert. Ist es dann möglich die Beobachtung rein und sicher zu machen: so geschieht die Bestimmung der Brenn- und Heizkraft, wie der Anwendbarkeit überhaupt auf eine Art und Weise, deren Zuverlässigkeit durchaus nicht bezweifelt werden kann. Allein diese Art die Heizkraft &c. zu bestimmen hat dennoch in nicht wenigen Fällen sehr viel Unangenehmes und kann sie wenigstens sehr zeitraubend und kostspielig werden. Man wolle unter den vielen möglichen Fällen z. B. bei einer Schachtofenschmelzung für ein bisher übliches bekanntes Brennmaterial ein anderes substituieren: so wird eine mehr oder weniger lange Zeit erforderlich sein, um für das neue unbekannte Brennmaterial erst wieder das rechte Verhältnis des Erzsatzes &c. zu finden. Irrungen und Abweichungen von diesem richtigen Verhältnisse sind dann anfänglich fast unvermeid-

lich, wodurch dann Störungen im Schachtofengange, schlechtes Ausbringen, Verluste &c. unvermeidliche Folgen sind. Es ist sogar möglich, dass ein nicht beachteter hoher Aschengehalt des neuen Brennmaterials oder ein anderer nicht gekannter Nebenbestandtheil desselben oder sonst eine, jetzt erst zur Evidenz gelangende Beschaffenheit desselben es für den beabsichtigten Zweck ganz unbrauchbar erscheinen lässt und dadurch die Folgen der versuchsweisen sofortigen Substitution noch verschlimmert werden.

Vorgängige dokimastische Versuche können nun zwar die eben angedeutete Versuchsanwendung des neuen Brennmaterials nicht entbehrlich machen, aber sie können dieser wesentlich vorarbeiten, sie sehr erleichtern und abkürzen, auch etwa vorliegende mehr oder weniger erschwerende Umstände oder gar die Unmöglichkeit der Anwendbarkeit voraussehen lassen.

Ein anderes Beispiel ist die Lösung der Aufgabe: wie viel eines vorliegenden Torfs oder Steinkohle wird man bei entsprechender Änderung des Rostes &c. nöthig haben, um in einem Glühofen dieselbe Wirkung zu erlangen, welche man bisher mit einer bestimmten Quantität Holz oder einer andern Torfsorte erzielte?

Eine dokimastische Untersuchung der Brennmaterialien macht es auch möglich, zwei oder mehrere Hüttenprocesse, welche unter gleichen oder mehr oder weniger verschiedenen Verhältnissen mit gleichen oder verschiedenen Erzen &c. ausgeführt werden, in Bezug auf Ökonomie des Brennmittelverbrauchs rationeller vergleichen zu können, als es ohne derartige Untersuchungen möglich ist.

Die dokimastische Untersuchung der Brennmaterialien erstreckt sich nun auf folgende 7 Punkte.

1. Auf eine Untersuchung des äussern Ansehens des Brennmaterials, Grad der Lockerheit oder Dichtigkeit desselben, Bruchansehen, Grösse und Form der einzelnen Stücke &c.

Je lockerer die Beschaffenheit des Brennmaterials ist, um so leichter entzündlich wird es im allgemeinen sein; um so dichter es ist, um so mehr wird es bei Anwendung von Gebläseluft einen stärker gepressten Wind verlangen.

2. Bestimmung des adhärierenden Wassergehalts.

3. Ermittelung des specifischen Gewichts.

Diese beiden letzteren Bestimmungen haben keine weitere Schwierigkeit; es muss jedoch bei jeder derartigen Angabe sehr genau und detailliert angegeben werden, was und unter welchen Vorbereitungen und Umständen es der Bestimmung unterworfen wurde, auch wie diese ausgeführt ist.

Je grösser der adhärierende Wassergehalt eines Brennmaterials ist, um so mehr wird dessen Wirksamkeit geschwächt und um so weniger lässt sich mit ihm eine hohe Temperatur erreichen. Das specif. Gewicht scheint im allgemeinen im gewissen Grade mit der mehr oder weniger leichten Entzündlichkeit im Verhältnisse zu stehen und das specif. leichtere Brennmaterial pflegt das leichter entzündbare zu sein. Bei gleichem Volum bringt bei den verkohlten Brennmaterialien das specif. schwerere — vorausgesetzt, dass dieses grössere Gewicht nicht durch einen grösseren Gehalt an Asche gebenden Bestandtheilen hervorgerufen ist — eine grössere Wirkung hervor, als das specif. leichtere.

4. Bestimmung der Brennkraft der Brennmaterialien.

Man versteht unter Brennkraft die Quantität von Wärme, welche durch das vollständige Verbrennen eines Brennmaterials erzeugt wird. Ob diese vollständige Verbrennung schnell oder langsam geschieht, ändert die erzeugte Wärmequantität nicht, aber es wird dadurch die Höhe der Temperatur, die Heizkraft bedingt. Die Brennkraft ist daher lediglich von der chemischen Beschaffenheit des Brennmaterials abhängig, die Heizkraft zum Theil von der Verbrennungszeit, — welche letztere wieder durch die Luftzuführung, Ofenconstruction &c. bedingt ist, — zum Theil von der Lockerheit und leichten Entzündbarkeit des Brennmaterials. Die Heizkraft wächst durch eine zweckmässig geleitete schnelle Verbrennung. Je lockerer und leichter entzündlich das Brennmaterial aber ist, um so geringer scheint die Heizkraft zu werden und zwar aus folgendem Grunde.

Bei der ersten Einwirkung der atmosphärischen Luft auf den Kohlenstoff des Brennmaterials bildet sich Kohlensäure; die Temperatur, welche durch die Verbrennung von Kohlenstoff in

atmosphärischer Luft zu Kohlensäure erzeugt wird, kann eine bestimmte Höhe (Temperaturgrad) nie überschreiten, wie schnell auch die Verbrennung geschehen mag und eine wie grosse Kohlenmenge auch gleichzeitig verbrannt wird, weil diese Temperatur durch die Natur des Kohlenstoffs, der atmosphärischen Luft und Kohlensäure unabänderlich bedingt ist. Die bei der Verbrennung erzeugte Kohlensäure wird nun durch glühende Kohle in Kohlenoxydgas umgeändert und bei dieser Umänderung wird wieder ein Theil der im ersten Augenblick entstandenen Wärme gebunden oder latent gemacht. Diese Umänderung bereits gebildeter Kohlensäure geschieht nun um so leichter und vollständiger, je lockerer und leichter entzündlich das Brennmaterial ist und da hierbei eine um so grössere Menge latent wird, je mehr Kohlenoxydgas sich bildet: so muss die Heizkraft eines Brennmaterials um so geringer ausfallen, je lockerer und leichter entzündlich dasselbe ist. Dieses wird durch bekannte Erfahrungen völlig bestätigt und jedermann weiss z. B. dass sich durch Cokes eine höhere Temperatur erzeugen lässt, als durch Holzkohlen.

Bei der Ermittelung der Brennkraft der Brennmaterialien wird die Verbrennung so ausgeführt, dass sich nur Kohlensäure und nicht später wieder Kohlenoxydgas bildet. Lockerheit, Entzündbarkeit &c. der Brennmaterialien kommen daher hierbei gar nicht in Betracht, was für die Benutzung der Resultate, welche eine dokimastische Untersuchung auf Brennkraft ergeben hat, auf eine praktische Anwendung zu berücksichtigen bleibt.

Die Brennkraft lässt sich durch dokimastische Versuche ziemlich genau und sicher bestimmen; die Heizkraft und übrige Anwendbarkeit eines Brennmaterials muss mehr nach bereits vorhandenen, bekannten hüttenmännischen Erfahrungen beurtheilt und abgeschätzt werden.

Zur Ermittelung der Brennkraft hat man verschiedene Wege eingeschlagen; man hat bestimmt:

a. die Wassermenge, welche durch Verbrennen einer bestimmten Quantität Brennstoff zum Kochen gebracht werden konnte. (Nach Laplace, Peclet, Rumford und Andern.)

b. Die Wassermenge, welche dadurch verdampft wurde (Karmarsch, Verhandlungen des Gewerb-Vereins von Hannover 1834—35, S. 312).

c. Die Eismenge, welche dadurch zum Schmelzen gebracht werden konnte. (Nach Clement Dalton u. A., Calorimeter von Laplace und Lavoisier.)

d. Die Wassermengen, welche durch Verbrennen einer bestimmten Quantität Brennstoff um einen Grad der Celsius'schen Thermometerscale höher erhitzt werden können. Diese Methode ist ziemlich gebräuchlich und man nimmt als Wärmeeinheit die Wärmemenge an, welche zur Erwärmung eines Kilogramm Wassers um einen Grad des 100theiligen Thermometers nöthig ist.

e. Die Wärmeab- und Zunahme der Luft in einem grössern Raume während und nach dem Verbrennen in einem Stubenofen (Methode von Marcus Bull; conf. auch Frankfurter Gewerbfreund, S. 65.)

f. Die Bleimengen, welche durch kleine abgewogene Quantitäten Brennmaterial beim Schmelzen derselben mit Bleiglätte im Thontiegel aus letzterer reduciert werden. (Methode von Berthier *) und nachher von mehreren Metallurgen **) angewendet.)

Sind diese Methoden richtig und mit genauer Berücksichtigung aller Nebenumstände angestellt: so sollte man durch jede völlig gleiche Resultate zu erwarten haben. Dieses ist jedoch nicht der Fall; die sub f. angegebene Methode möchte allen übrigen vorzuziehen sein. Die genauesten Resultate möchte nächstdem die sub c angeführte Methode liefern und am schwierigsten möchte es sein, auf die sub b angegebene Art zuverlässige Resultate zu erhalten.

Wir werden nur die letzte Methode (sub f.) genauer durchgehen, weil sie sich vorzugsweise zur Anwendung für den Probierer eignet und sie bei einiger Übung und Aufmerksamkeit Resultate liefert, welche die Praxis benutzen kann.

Berthier geht bei diesen Proben von der Ansicht aus, dass die Wärmemengen, welche die verschiedenen Brennmaterialien beim Verbrennen zu entwickeln vermögen, unter sich genau in demselben Verhältnisse wie die Sauerstoffmengen stehen, welche die Brennmaterialien beim Verbrennen absorbieren. Da nun das Bleioxyd die festen brennbaren Körper, welche im Grossen zur Wärmeerzeugung angewendet werden, vollständig verbrennt, (Ausnahmen sind einige sehr bituminöse, einen grossen Antheil flüchtiger Stoffe enthaltende Substanzen, Erdpech,

---

*) Conf. Annales de chimie et physique Juill. 1835, Pag. 225. oder Berthier, traité des essais par la voi sèche I. 228. oder die Übersetzung Bd. I.

**) z. B. Winkler in Erdm. Journ. Bd. XVII, Pag. 65.

Harz von Fichten &c., welche sich in geringer Menge der Einwirkung der Glätte entziehen könnten, indem sie sich vor der Reduction verflüchtigen) wenn es mit ihnen passend erhitzt wird, ohne dass einer der Grundstoffe der Brennmaterialien sich der Einwirkung des Sauertoffs entziehen kann: so gibt ein Schmelzen derselben mit Bleioxyd ein Mittel ihre Brennkraft zu bestimmen, da das reducierte Blei genau dem zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoffe, also der Brennkraft proportional ist. Durch das Bleioxyd wird der Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Wasser verbrannt. Das Brennmaterial wird daher so viel Sauerstoff aus der Glätte aufnehmen, dass mit diesem aufgenommenen Sauerstoffe und mit dem bereits im Brennmateriale enthaltenen Sauerstoffe die vollständige Verbrennung geschehen kann.

Diese Ansicht Berthiers beruht auf dem von Welter zuerst ausgesprochenen Grundsatze, dass die Wärmemenge, welche ein brennbarer Körper durch das Verbrennen entwickelt, der Sauerstoffmenge proportional sei, welche hierzu erforderlich wird. Dieser Grundsatz, welcher das Weltersche Gesetz benannt ist, ist in seiner Allgemeinheit keinesweges erwiesen und ist auch schwerlich unter allen Umständen wahr, da die specifische Wärme des Eisenoxyduloxydes, der schweflichen Säure, der Kohlensäure und anderer Körper, welche durch eine Verbrennung gebildet werden können, durchaus nicht gleich ist und diese specifische Wärme doch auf die Brennkraft Einfluss übt. Für die Körper jedoch, welche man gewohnt ist unter die Brennmaterialien zu rechnen, möchte man das Gesetz als richtig annehmen müssen.

Bleioxyd ist zu dem angegebenen Zwecke mehreren andern Körpern z. B. dem Kupferoxyde vorzuziehen, weil sowohl Bleioxyd als Blei leicht schmelzbar sind und deshalb letzteres leicht vollständig gesammelt werden kann. Die Flüchtigkeit des Bleies könnte jedoch bei nicht aufmerksamer Behandlung Irrungen veranlassen und man muss deshalb bei allen Proben genau denselben, nicht zu hohen Feuergrad anwenden. Ob dagegen das Schmelzen unter der Muffel oder in einem Zugofen geschieht, ist gleichgültig; nur muss man stets eine nur ganz allmählich

steigende Rothgluth anwenden, damit die Glätte nicht früher vollständig zum Schmelzen kömmt bis alle Kohle verbrannt ist. Zu schnelles Einschmelzen könnte bedeutende Fehler veranlassen, da Theile des specifisch leichtern Brennmaterials auf die Oberfläche steigen und durch nicht vollkommen abgehaltene Luft verbrannt werden könnten.

Da reinste Holzkohle mit reiner Glätte das 34fache ihres Gewichts metallisches Blei gibt, so hat man hiernach und nach der Beschaffenheit des Brennmaterials die Glättmenge für den Versuch zu beurtheilen. Einen Theil des Brennmaterials vermenge man mit wenigstens 20 bis höchstens 40 Theilen Bleiglätte und bedecke das Gemenge darauf noch im Tiegel mit einer Glättlage von 20—30 Gewichtstheilen. Berthier schreibt vor 1 Gramm des Brennmaterials zu jeder Probe zu verwenden. In Ermangelung eines Grammengewichts wird man daher je nach dem Volum des Brennmaterials und der Grösse der vorhandenen Tiegel 20—30 Probierpfunde als Gewichtseinheit zum Abwiegen des Brennmaterials nehmen können.

Es ist wesentlich nöthig, dass die Thontiegel oder Tuten, in denen die Schmelzung vorgenommen werden soll, kaum bis zu ½ ihres Inhalts in Summa angefüllt sind, weil sonst Verlust durch das Aufsteigen der Masse zu befürchten ist. Die Tiegel werden mit einem Deckel, der jedoch nicht luftdicht schliessen darf, versehen. Ausserdem ist zum Gelingen der Proben noch erforderlich, dass eine recht gleichförmige, feine, gesiebte Glätte, die völlig frei von allen Bleikörnchen ist, angewendet wird. Auch ist anzurathen sich bei den jedesmal vergleichungsweise zu untersuchenden Brennstoffen derselben Glättsorte zu bedienen. Eine Glätte, welche nur wenige röthliche Theile enthält, kann unbedenklich verwendet werden; sollte die Glätte jedoch mit bedeutenden Mengen rothen Bleioxydes (Mennige) verunreinigt sein, so ist sie deshalb zu verwerfen, weil ihr Sauerstoffüberschuss zur Verbrennung dienen würde, ohne eine entsprechende Menge Blei zu reducieren.

Ganz besonders aber muss das Brennmaterial höchst fein zertheilt sein und als feines Mehl, feinste Säge-, Raspel- oder Feilspähne &c. höchst innig mit der Glätte vermengt und zu-

sammengerieben werden. Das Überdecken des Gemenges mit Glätte muss ganz gleichmässig geschehen, damit besonders an den Rändern nichts unbedeckt bleibt und man muss die Tiegel oder Tuten nach dem Einfüllen vor jedem starken Stosse, einem Schiefhalten beim Einsetzen in den Ofen &c. hüten, damit nicht wieder Theile des Gemenges entblösst werden.

Der Tiegel wird nach erfolgtem Schmelzen noch kurze Zeit in dieser Temperatur erhalten, dann aus dem Ofen genommen und langsam erkalten lassen.

Das Abbürsten der so gewonnenen Bleikönige muss schon vor einem etwaigen Aushämmern derselben geschehen, um sie nicht mit Glätte zu verunreinigen; auch müssen Blei und Glätte so flüssig gewesen sein, dass sie sich ganz vollständig im Tiegel getrennt haben. Proben, bei denen die erhaltenen Bleikönige durch eingemengte Glätte beim Zusammenschlagen mit dem Hammer zerblättern, sind als misrathen zu verwerfen.

Das Einwiegen des Brennmaterials muss vor einer empfindlichen Waage geschehen, da ein hierbei begangener Irrthum sich beim Auswiegen der Bleikönige um circa das 30fache vergrössert zeigen muss.

Die Probe muss 2—4fach gemacht werden und ist nur dann als gerathen anzusehen, wenn unter sich nur sehr wenig abweichende Resultate erhalten sind. Die durch 1 Theil der Brennmaterialien reducierten Bleimengen geben unmittelbar die Zahlen, nach welchen die Brennkraft der verschiedenen Brennmaterialien mit einander verglichen werden kann.

Was unter Wärmeeinheit verstanden wird ist oben angegeben: Depretz bestimmte nun durch direkte Versuche, dass ein Theil (ein Kilogramm) reinste Kohle das 7815fache *) ihres Gewichts Wasser um 1° C erhitzen könne, da nun 1 Theil reine Kohle 34 Theile Blei erzeugt: so ist jeder durch ein Brennmaterial erzeugte Theil Blei $\frac{7815}{34} = 230$ Wärmeeinheiten gleich.

Nachdem man nun die Brennkraft der zu untersuchenden

---

*) Peclet rechnet für die Holzkohlen, indem er auf ihren Aschengehalt Rücksicht nimmt, nur 7300 Wärmeeinheiten.

Brennmaterialien auf diese Art bestimmt hat, muss noch eine Correction wegen des gefundenen adhärierenden Wassergehalts (Feuchtigkeitsgehalts) bei allen Brennmaterialien gemacht werden. Bei den dokimastischen Proben wird nämlich das adhärierende Wasser durch die Ofenhitze ausgetrieben, ehe der Brennstoff eine Reduction der Bleiglätte bewirken kann. Bei der wirklichen technischen und hüttenmännischen Anwendung des Brennmaterials muss jedoch ein mehr oder weniger kleiner Theil der Brennkraft als zur Verdampfung dieses Wassergehalts consumiert betrachtet werden. Da nun 1 Theil reine Kohle 11,8 Theile ihres Gewichts Wasser verdampfen kann: so hat man, wenn A die in einem Theile des Brennmaterials enthaltene Feuchtigkeit bezeichnet, von der durch den Versuch gefundenen Bleimenge, welche 1 Theil des feuchten Brennmaterials reducìert, $\frac{A \cdot 34}{11,8}$ Theile Blei abzuziehen, um das Resultat der ganzen Untersuchung richtiger für die Technik zu stellen.

Dass durch die Feuchtigkeit der Brennmaterialien aus dem Pflanzenreiche, des Torfs und der Torfkohle, ausserdem noch die Dauer der Verbrennung verlängert und dadurch die Intensität der Hitze (die Heizkraft) geschwächt wird, ist für die technische Anwendung sehr wichtig, kann aber nicht gut einer Berechnung unterworfen werden. Für Steinkohlen, und in gewisser Maasse auch für Cokes, hat man hin und wieder Feuchtigkeit oder zugeleitete Wasserdämpfe vortheilhaft wirken sehen.

Wird ein rohes Brennmaterial verkohlt, so geht beim Verkohlungsprocess in verschlossenen Gefässen durch die entweichenden flüchtigen Substanzen ein mehr oder weniger grosser Theil seiner Brennkraft verloren und die aus 1 Theil rohem Brennmaterial gewonnene Kohlenmenge wird nicht mehr dieselbe Bleimenge aus der Glätte reducieren können, als das rohe Brennmaterial gethan haben würde. Das vom rohen Brennmaterial Gesagte gilt auch von gedarrtem, gebräuntem und von jedem noch unvollständig verkohlten Brennmateriale.

Berthier gibt zur Bestimmung dieser durch die Verkohlung verloren gehenden Wärmemengen, nach Aequivalenten von Kohle ausgedrückt, folgende Regel:

Bezeichnet man die Kohlenmenge, welche ein Brennmaterial bei der Destillation (Verkohlung) zurücklässt, nachdem man zuvor das Gewicht der in ihr befindlichen, durch einen besondern Versuch zu bestimmenden Asche abgezogen hat, durch C, nennt das Gewicht der bei der Destillation entweichenden flüchtigen Substanzen V und das Gewicht des aus der Bleiglätte durch das rohe Brennmaterial erzeugten Bleies P: so würde die Kohle C nothwendig $34 \cdot C$ Blei und die flüchtigen Substanzen V nur $P - 34 \cdot C$ Blei erzeugen. Die Brennkraft der flüchtigen Theile muss demnach $\frac{P - 34 \cdot C}{34}$ Kohle aequivalent sein. Hieraus folgt, dass die Wärmemengen, welche aus der Kohle entwickelt werden, die flüchtigen Substanzen und das unveränderte Brennmaterial sich hinsichtlich der Quantität Blei, welche durch sie reduciert werden, wie die Zahlen $34 \cdot C$, $P - 34 \cdot C$ und P verhalten oder in Bezug auf die Kohlenmengen, durch welche die Brennkraft vorgestellt werden kann, wie die Zahlen C, $\frac{P - 34 \cdot C}{34}$ und $\frac{P}{34}$.

Gegen diese Regel von Berthier zur Bestimmung der Wirkung der bei der Destillation entweichenden flüchtigen Körper lässt sich jedoch mit Recht einwenden, dass C nicht immer constant ist, sondern je nach der Temperatur, welche bei der Verkohlung angewandt wird, verschieden ausfällt.

5. Bestimmung der aus einem rohen Brennmateriale darstellbaren Kohlenmenge und Untersuchung der Beschaffenheit der gewonnenen Kohle. Seltener kommt noch eine Bestimmung und Untersuchung der bei der trockenen Destillation entweichenden flüchtigen, tropfbarflüssigen und gasförmigen Produkte hinzu.

Die Bestimmung der Kohlenmenge geschieht stets durch ein Glühen in einem so verschlossenen Gefässe, dass nur den entstehenden flüchtigen Produkten ein Ausgang bleibt. Dieses Glühen oder diese Destillation wird bei sehr langsam steigender Temperatur so lange fortgesetzt, bis sich bei anhaltender Rothgluth keine flüchtigen Stoffe mehr entwickeln.

Die Brennmaterialien pflegen im allgemeinen desto leichter entzündlich zu sein, je weniger Kohle sie bei der Destillation liefern. Schnelle Hitze und augenblicklich auflodernde, aber dann auch schnell erlöschende Flamme, lässt sich nur durch

ein an Kohlenstoff nicht reiches Brennmaterial erreichen, in dessen Zusammensetzung dann der leichter entzündliche Wasserstoff in einem grössern Verhältnisse vorhanden ist. Dass man da wo Flammenfeuer angewendet werden soll überhaupt nur ein unverkohltes Brennmaterial anwenden kann, ist eine bekannte Thatsache.

Die Entzündlichkeit der aus den Brennmaterialien dargestellten Kohle steht in genauem Zusammenhange mit der Entzündlickeit dieser Brennmaterialien selbst; je leichter entzündbar das Brennmaterial war, desto leichter entzündbar pflegt auch die aus ihm dargestellte Kohle zu sein.

Da bei der Verkohlung keine Asche liefernden Bestandtheile entweichen, so ist ein gleiches Gewicht Kohle stets und zwar ganz verhältnismässig reicher an Asche, als ein gleiches Gewicht des rohen Brennmaterials, aus dem sie erzeugt wurde.

6. Bestimmung des Aschengehaltes der Brennmaterialien nach Quantität und Qualität.

Die Quantität wird durch einen direkten Versuch bestimmt, zu dem eine etwas grössere Menge des Brennmaterials, wenigstens einige Lothe Civilgewicht, verwendet werden und bei dem man sich vorzugsweise durch einen Verlust durch mechanisch mit fortgeführte Flugasche zu hüten hat.

Die Qualität der Asche muss durch eine vollständige chemische Analyse bestimmt werden, wenn die Kenntnis derselben genau sein soll. Ihre grössere oder geringere Feuerbeständigkeit lässt sich jedoch durch einen einfachen, bis möglichst zum Schmelzen derselben gesteigerten Glühversuch ermitteln.

7. Bestimmung der übrigen Eigenschaften, welche das Brennmaterial beim Verkohlen und Verbrennen zeigt.

Hierhin gehört die Beobachtung, ob es schwer oder leicht entzündbar, ob und mit welchem Geruch es verbrennt, ob sich hierbei Flamme zeigt, ob diese lang und intensiv ist, ob sie Russ absetzt, ob sie stark oder weniger leuchtet. Ferner ob der Körper mit ruhiger oder prasselnder und knisternder Flamme brennt; ob die bei rohen Brennmaterialien entstehenden Kohlen lange fortbrennen oder leicht verlöschen; ob die, namentlich bei mineralischem Brennmaterial zurückbleibende Asche schwer

oder leicht schmelzbar ist und den Rost wenig oder stark verstopft und dergl. Zu diesen Versuchen müssen nothwendig bedeutend grössere Quantitäten verwendet werden, als sonst der Probierer zu seinen Arbeiten benutzt.

Eine ausführliche Erörterung der Eigenschaften der verschiedenen Brennmaterialien gehört der Hüttenkunde an und begnügen wir uns hier mit einigen Bemerkungen behufs der dokimastischen Versuche.

A. Holz und Holzkohle.

Die vielfältigsten Versuche, Beobachtungen und Erfahrungen sind gemacht über die aus verschiedenen Holzarten auszubringende und ausgebrachte Kohle; alle Resultate stimmen jedoch darin überein, dass je nach der angewendeten Verfahrungsart und nach der Leitung der Temperatur dabei aus ein und demselben Holze sehr verschiedene Mengen Kohle dem Maasse und dem Gewichte nach ausgebracht werden. Bei der Verkohlung in verschlossenen Gefässen ist das Kohlenausbringen um so grösser, je langsamer man mit der Temperatur steigt.

Bei der trocknen Destillation in Retorten geben die gewöhnlichen und völlig lufttrocknen Holzsorten bei rasch steigender Hitze 12—16,5 und bei langsamer Verkohlung 16—24,7—27,7 Gewichtsprocente Kohle.

Das Volum der ausgebrachten Kohle wechselt nach Holzart und Verkohlungsmethode zwischen 40—72 und mehr Procenten des angewendeten Holzes.

Das gewöhnliche gut lufttrockne Brennholz enthält noch 18—25 Gewichtsprocente hygroscopisches Wasser, welches erst bei der Siedehitze des Wassers oder einer um etwas höheren Temperatur ausgetrieben werden kann.

Die chemische Zusammensetzung des bei 100° C getrockneten Holzes ist bei den verschiedenen Arten desselben ziemlich gleich gefunden worden, nämlich zu 48,18—52 Kohlenstoff, 5,3—6,8 Wasserstoff und 43,5—45,5 Sauerstoff; oder es wurde gefunden, dass das trockne Holz aus etwa der Hälfte Kohlenstoff und der Hälfte Wasserstoff und Sauerstoff bestehe und zwar sind die beiden letzten Stoffe ganz annähernd in einem solchen Verhältnisse darin vorhanden, dass bei ihrer Vereinigung Wasser gebildet werden könnte. Payen gibt die Zusammensetzung des wirklichen Holzes zu 54 Kohlenstoff, 39,8 Sauerstoff und 6,2 Wasserstoff an und die des Zellgewebes — welches in der Pflanze von der Holzsubstanz angefüllt wird — zu 44 Kohlenstoff und 56 Sauerstoff und Wasserstoff und zwar letztere beiden genau in dem Verhältnisse, wie zur Wasserbildung erforderlich sein würde.

Hieraus lässt sich im allgemeinen ersehen, welche Kohlenstoffmenge bei der Verkohlung durch die entweichenden flüchtigen Produkte mit fortgeführt wird.

Sollte der Probierer den aus einem bestimmten Holze darstellbaren Kohlengehalt in seinem Laboratorio ausmitteln müssen, so wird eine bei sehr langsam-steigender Hitze ausgeführte Verkohlung in einer Retorte aus starkem Glase, nicht poröser Thonwaare oder aus Guss- oder Schmiedeeisen zum Ziele führen. Die Operation ist mit dem Aufhören der Entwickelung von brennbaren Gasen beendigt und muss die Hitze zuletzt bis zur dunklen Rothgluth gesteigert werden. Die erhaltene Kohle muss sogleich nach dem völligen Erkalten verwogen werden, da sie leicht und schnell Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Es könnten bei der Operation nöthigen Falls auch die flüchtigen, wässrigen und gasförmigen Produkte der Destillation aufgesammelt und für den bestimmten Zweck untersucht werden.

Eine je höhere Temperatur man zuletzt bei der Destillation anwendet, um so vollständiger wird der gesammte Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt abgeschieden und um so geringer fällt das Gewicht der erzeugten Kohle aus. Aus diesem Grunde wird man bei Anwendung von Glasgefässen, bei denen man die Temperatur ohne Gefahr für das Gefäss kaum hoch genug steigern kann, stets eine grössere Kohlenmenge ausbringen, welche aber bei nochmaliger Destillation in höherer Hitze noch am Gewichte verliert.

Berthier fand in Bezug auf die Brennkraft der gewöhnlichen ganz lufttrockenen Holzsorten, dass 1 Theil derselben 12,5—14,5 Theile Blei aus der Glätte reducierte; Winkler fand, dass 1 Theil derselben 13,10—14,96 Gewichtstheile Blei reducierte. Die Abweichungen wurden durch die verschiedenen Holzsorten bedingt.

Zur Bestimmung der Aschenmenge kann man auf doppelte Art verfahren. Einmal so, dass man die beim Verbrennen des Holzes zurückbleibende Asche ansammelt, glüht und wiegt oder indem man das Holz zunächst auf die angegebene Art in einer Retorte verkohlt und die beim Verbrennen der gewonnenen Kohle zurückbleibende Asche bestimmt. In beiden Fällen muss die Asche bei Luftzutritt so lange geglüht werden, bis keine Gewichtsänderung mehr eintritt. Die auf erstere Art gefundene Aschenmenge wird leicht um etwas geringer ausfallen, als die nach der zweiten Bestimmung, weil die beim brennenden Holze entstehende Flamme leicht etwas als Flugasche mit fortführen kann, welche dann kaum vollständig wieder anzusammeln steht.

Um eine richtige Probe zur Aschenbestimmung zu nehmen, muss man berücksichtigen, dass die verschiedenen Theile ein und desselben Baumes keine gleichen Aschenmengen liefern. Rinde und Blätter geben stets mehr, als die Zweige, diese wieder mehr als der Stamm, der Splint weniger als das Holz.

Von 100 Gewichtstheilen der gewöhnlichen Holzsorten wurden 0,20 — 3,0 und mehr Theile Asche erhalten; im Durchschnitt etwa 1 — 1,5 Theile.

Die Zusammensetzung dieser Asche muss auf rein analytischem Wege gefunden werden. Man hat gefunden, dass sie theils aus im Wasser löslichen, theils aus unlöslichen Stoffen besteht. Grösstentheils besteht sie aus

kohlensaurer Kalkerde, welche durch das Brennen ganz oder theilweise ihre Kohlensäure verloren hat, ferner aus kohlensaurem Kali, schwefelsauren, salzsauren und phosphorsauren Salzen, wenig Eisenoxyd und wenig Kieselerde und niemals hat man Thonerde in ihr gefunden, wenn man die Resultate der Fichtenholzasche de Saussures nicht beachtet, da bei ihnen phosphorsaure Erden wohl für Thonerde genommen sind. (Conf. die Anmerkung Pag. 48.) *)

Die Holzkohlen können ausser hygrometrischer Feuchtigkeit und eingesogenen Gasarten noch Substanzen enthalten, welche sich erst dann gasförmig entwickeln, wenn die Kohle bei Abschluss der Luft stark geglüht wird. Diese Erscheinung tritt jedesmal ein, wenn die Kohle bei niedriger Temperatur dargestellt wurde, wie dieses fast immer der Fall ist.

Man muss daher bei einer genauen dokimastischen Untersuchung einer vorliegenden Holzkohle, nach vorgängiger Bestimmung und Austrocknung der adhärierenden Feuchtigkeit, die Kohle in einer passenden Retorte roth glühen, um einen etwa eintretenden Gewichtsverlust zu ermitteln.

Die hygrometrische Feuchtigkeit der Holzkohlen kann 10—15 Procent betragen, ohne dass dadurch ihre Anwendbarkeit zu den gewöhnlichen hüttenmännischen Processen merklich beeinträchtigt würde. Alle in der Technik angewandten Kohlen enthalten, wenn sie nicht sofort nach ihrer Darstellung benutzt werden, einige Procente Feuchtigkeit.

In Bezug auf die Brennkraft der gewöhnlichen Holzkohlen fand Berthier, dass 1 Theil derselben 30,6—32,4 Gewichtstheile Blei aus der Glätte reducierte.

Es scheint als ob bei gleichen absoluten Gewichten die Brennkraft des specifisch leichtern Holzes und der specifisch leichtern Kohle um etwas grösser ist, als die des specifisch schwerern Holzes und der specifisch schwerern Kohle. 100 Theile gewöhnlicher guter Holzkohlen liefern 0,55 bis 2,6 Gewichtstheile Asche, seltener mehr.

Die Untersuchung einer Kohle auf den Aschengehalt kann für den Hüttenmann mitunter noch deshalb wünschenswerth sein, weil ihm Kohlen vorkommen können, welche in feinen Spalten Sand &c. enthalten und dessen Menge kennen zu lernen ihm nützlich sein kann.

Zwischen Holz und Holzkohle liegen nun noch die bis zu verschiedenen Graden gedarrten, gebräunten und halbverkohlten Holzsorten, welche mitunter und vorzugsweise in neuerer Zeit beim Eisenhüttenbetriebe benutzt werden. Ihre dokimastische Untersuchung kann nach den bisher bezeichneten Wegen geschehen.

B. Torf und Torfkohle.

Während es bei dem Holze und den Holzkohlen wegen der in gewissen Grenzen constanten Beschaffenheit jeder Holz- und Kohlengattung zu

*) Liebig glaubt, dass die gesammte Menge der alkalischen Basen in einer Holzsorte ein constantes chemisches Aequivalent beträgt. (Dessen Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie, 5te Auflage, Pag. 85.)

den Ausnahmen gezählt werden darf, wenn sich eine dokimastische Untersuchung auf darstellbare Kohle und auf Qualität und Quantität der Asche als nöthig herausstellt: so ist dieses bei dem Torf und der Torfkohle grade der umgekehrte Fall. Eine dokimastische Untersuchung des Torfs auf Aschengehalt wie auf ausbringbare Kohlenmenge und auf die Beschaffenheit beider ist um so nothwendiger, da sich über beide Punkte nichts Constantes, kaum etwas Allgemeines angeben lässt.

Als Beispiel der Elementarzusammensetzung des Torfs führen wir an, dass solche Mulder, ohne Berücksichtigung des Aschengehalts in einer Torfsorte fand zu 59,27 Kohlenstoff, 5,41 Wasserstoff und 35,32 Sauerstoff; Regnault fand solche bei einer andern Torfsorte, ebenfalls ohne Rücksicht auf den Aschengehalt zu 61,86 Kohlenstoff; 6,40 Wasserstoff und 31,74 Sauerstoff. Ausserdem enthält der Torf noch bis 2,21 Procent Stickstoff.

Die Ermittelung der aus den Torfsorten darstellbaren Kohle geschieht nach der für das Holz angegebenen Methode; wobei denn ebenfalls die bei der trocknen Destillation entstehenden Produkte für einen bestimmten Zweck untersucht werden können. Je schneller man bei der Destillation die Temperatur erhöht, um so geringer fällt auch hier das Gewicht der gewonnenen Kohle aus. Die Bestimmung der Aschenmenge kann auf den beiden für die Holzarten angegebenen Wegen geschehen. Liegt es aber daran, den gesammten Aschengehalt sehr genau zu erfahren: so muss man denselben durch das Verbrennen vorläufig dargestellter Torfkohle ermitteln.

Es sind Untersuchungen verschiedener Torfarten bekannt, bei denen der ausgebrachte Kohlengehalt 14 — 33 Gewichtsprocent des vollkommen lufttrocknen Torfs betragen hat. Die Menge der ausgebrachten Kohle ist jedoch keinesweges allein ein Maassstab für die Güte des Torfs, da die Kohle alle im Torf befindlichen Aschenbestandtheile enthält. Die Menge der Asche wurde von 1 bis 30 Gewichtsprocent im Torf und bis 64 Procent in der Torfkohle bei einzelnen verschiedenen Torfarten gefunden.

Ebenso sehr wie die Menge der Asche wechselt die Beschaffenheit derselben, welche durch die Analyse ermittelt werden muss. Im allgemeinen gilt die Bemerkung, dass die Asche keine oder nur Spuren alkalischer Salze enthält und gewöhnlich aus erdigen Bestandtheilen neben Eisen- und Manganoxyd zusammengesetzt ist, auch ausserdem sehr häufig Gyps enthält. Häufig enthält, was für Roheisenerzeugung besonders zu beachten ist, die Asche auch basischphosphorsaures Eisenoxyd. Eine der selteneren Beimengungen des Torfs ist Schwefelkies, doch steigt dieser Gehalt bei einigen wenigen Torfarten so sehr, dass sie als reiche Vitriolerze benutzt werden.

Beträgt die Asche der Torfarten nur wenige Procente: so hat sie qualitativ dieselben Bestandtheile — die alkalischen Salze jedoch abgerechnet — wie die Holzasche. Ist der Aschengehalt höher: so hat wohl stets der Boden, auf dem sich der Torf gebildet hat, letztern bei seiner Entstehung mehr oder weniger verunreinigt.

Der Feuchtigkeitsgehalt des Torfs kann ausserordentlich verschieden sein. Man hat bei einer dokimastischen Untersuchung des Torfs und der

Torfkohle, ausser auf die leichte Entzündbarkeit und mehr oder weniger schnelle Verbrennung, noch ganz vorzugsweise auf den Grad der Lockerheit und übrige physikalische Beschaffenheit, als Widerstand gegen Druck, Zersprengbarkeit &c. nähere Rücksicht zu nehmen, weil hierdurch oft vorzugsweise der Grad der Anwendbarkeit für bestimmte Zwecke bedingt wird.

Die im Grossen fabricierte Torfkohle enthält häufig noch eine grössere Menge Wasserstoff und Sauerstoff zurück, wodurch bei einem nochmaligen Glühen derselben ohne Luftzutritt sich eine grössere Menge von flüchtigen Substanzen entwickelt, als bei der Holzkohle der Fall zu sein pflegt. Ist dieses nicht in zu hohem Grade der Fall, so kann man dieses nicht gradezu als eine verschlechternde Eigenschaft der Torfkohle ansehen, da sie hierdurch die Eigenschaft behält mit Flamme zu brennen, was für einzelne Fälle z. B. zu Verdampfungen &c. ganz vortheilhaft sein kann.

Die Brennkraft der besten Torfkohlen ist etwas geringer, als die guter Holzkohlen; dagegen ist die Brennkraft der Torfsorten, welche nur geringe Aschenmengen zurücklassen, grösser als die der Holzarten. Der Verlust an Brennkraft bei der Verkohlung ist beim Torf geringer, als beim Holze, was sich durch eine Vergleichung der Elementarzusammensetzung beider Körper leicht erklärt. Der Torf vermindert bei der Verkohlung sein Volumen oft mehr als das Holz.

C. Steinkohle und Cokes.

Wir fassen hier die Braunkohlen, eigentlichen Steinkohlen und Anthracite zusammen. Das bituminöse und fossile Holz steht seinen Eigenschaften nach zwischen den Holz- und Torfsorten einerseits und den verschiedenen Braun- und Steinkohlen anderseits und wird diesem gemäss dann auch bei einer dokimastischen Untersuchung behandelt.

Während Holz und Torf sich beim Verkohlen zusammenziehen, blähen sich manche Steinkohlen beim Vercoken auf und erleiden eine angehende Schmelzung; bei anderen Sorten behalten die Cokes ohne Änderung des Volums die äussere Gestalt der Steinkohlen bei; bei anderen Sorten zeigen die gewonnenen Cokes zwar die Form der Steinkohlen, aber das Volumen hat sich mehr oder weniger verringert. Karsten theilte deshalb die Steinkohlen ein in Backkohlen, Sinter- und Sandkohlen und er versteht unter ersteren solche, die, wenn sie als feines Pulver zum Vercoken angewendet werden, einen fest zusammengebackenen Cokes geben, der die innere Form des Verkohlungsgefässes angenommen hat; bei den Sandkohlen erhält man die Cokes als Pulver zurück und bei den Sinterkohlen mehr oder weniger zusammengefrittet.

Auf die technische Anwendbarkeit, namentlich auf die Brauchbarkeit zur Vercokung, hat diese Eigenschaft der Steinkohlen einen wesentlichen Einfluss und muss sie deshalb bei jeder dokimastischen Untersuchung bestimmt werden. Es geschieht dieses am einfachsten bei derselben Operation, durch welche man die aus den Steinkohlen ausbringbare Cokesmenge bestimmt. Das zerriebene Steinkohlenpulver wird entweder in eine Retorte,

welche jedoch nur zu etwa ⅔ damit angefüllt werden darf oder auch in einen gewöhnlichen Kupferprobentiegel gebracht und diese nun von aussen so lange nach und nach bis zur völligen Rothgluth erhitzt, bis keine Gasentwickelung mehr statt findet. Will man zugleich die entweichenden flüchtigen Produkte (Leuchtgas, ammoniakalisches Wasser und Theer) untersuchen: so muss eine Retorte mit passenden Vorlagen versehen angewendet werden. Für den rein metallurgischen Zweck genügt es die brennbaren entweichenden Gasarten an der Mündung der Retorte oder der Kupfertute zu entzünden und dient das Aufhören jeder Flamme als Kennzeichen für die beendigte Operation.

Man kann zur Controlle das Vercoken einmal mit hasselnussgrossen Stücken und ein zweites mal mit ganz fein geriebenem Pulver vornehmen; dann einmal bei sehr langsam steigender Hitze und ein zweites mal bei rasch steigender Hitze. Bei rascher Hitze erfolgt zwar ein um einige (höchstens 6) Procente geringeres Cokesausbringen, aber die backende Eigenschaft der Steinkohlen wird im allgemeinen durch rasche Verkohlung erhöht: so dass eine Steinkohle, welche bei langsamer Verkohlung sich als Sandkohle zeigt, bei sehr schneller Glühehitze einen gesinterten Cokes gibt.

Man hat also bei den Steinkohlen nicht nur auf die Menge, sondern auch wesentlich auf die Beschaffenheit der darstellbaren Cokes die Untersuchung zu richten.

Die wichtigste Abhandlung über die Elementarzusammensetzung der Brennmaterialien aus dem Mineralreiche hat Regnault geliefert.*) Der darstellbare Cokesgehalt schwankt bei den verschiedenen Steinkohlensorten zwischen 50—90 Procent, bei den eigentlichen Braunkohlen beträgt er nur 36—48 Procent.

Die Bestimmung des Aschengehaltes der Steinkohlen kann ebenfalls auf zweifache Art geschehen, einmal durch das Einäschern der Steinkohlen, dann aber und zwar richtiger durch das Verbrennen der aus ihnen zuvor dargestellten Cokes. Dieses Einäschern geschieht am einfachsten unter einer Muffel, in welcher man zur Vermeidung eines schädlichen Zuges die Zuglöcher zugesetzt hat.

Die Aschenmenge von den Braun- und Steinkohlen variiert von 0,5 bis über 20 Procent und ihre jedesmalige Beschaffenheit muss auf analytischem Wege ermittelt werden. Sie enthält weder Alkalien (nur in der Braunkohlenasche hat Reinsch auch Kali gefunden) noch salzsaure oder phosphorsaure Salze, noch Jodverbindungen, sondern sie besteht vorwaltend aus Thon- und Kieselerde, aus Eisenoxyd, etwas Manganoxyd und kohlensaurer Kalk- und Bittererde, ziemlich häufig auch Gyps. Zuweilen findet

*) Annales des Mines. 3e Série. T. XII, Pag. 161. Regnault theilt hier auch die Resultate der Untersuchungen von Karsten und Richardson als Einleitung für seine Untersuchung mit. Conf. Karstens Archiv für Bergbau und Hüttenwesen XII. 3. und Archiv für miner. geogn. Bergbau und Hüttenkunde XI. 379. Erdmanns Journal für prakt. Chemie XI. 165. und XIII. 73. 143.

sich in der Begleitung der Steinkohlen noch Bleiglanz, Blende, Zinnober, Schwerspath, Dolomit, Apatit &c., auch gibt Berthier an, dass man Titanoxyd in rothen kleinen Krystallen auf den Kluftflächen des Spährosiderits in den Englischen Steinkohlenlagern gefunden habe. Von allen diesen Körpern sind dann Rudera in der Asche enthalten. Ausserdem findet sich ziemlich häufig Schwefelkies in Begleitung der Steinkohlen, besonders auf den Spaltungsflächen derselben und dieses macht, vorzugsweise für den Eisenhüttenbetrieb, eine besondere Untersuchung nothwendig, bei der man die Menge des in den Steinkohlen auf diese Art enthaltenen Schwefels bestimmen und danach den Gehalt an Schwefelkies berechnen muss.

Zu diesem Zweck wird von einer richtig genommenen Durchschnittsprobe 1 oder 2 Centner feines Pulver abgewogen und so anhaltend mit chemisch reinem Königswasser digeriert, dass man sämmtlichen Schwefel in Schwefelsäure umgewandelt betrachten darf. Die Lösung wird abfiltriert und der Rückstand vollständig ausgewässert. Die Aussüsswasser werden mit der Lösung vereinigt und mit einer Lösung von Chlorbarium so lange versetzt, bis kein Niederschlag mehr hierdurch entsteht. Nachdem die stark mit Schwefelsäure angereicherte Flüssigkeit 24 Std. etwas erwärmt gestanden hat, wird die entstandene schwefelsaure Baryterde auf einem kleinen ungewogenen Filter gesammelt und mit heissem destillierten Wasser vollständig ausgewässert, sodann getrocknet und mit dem Filter bei einer so allmählich gesteigerten Hitze, dass dieses erst ruhig verkohlt und verbrennt, geglüht und gewogen. Aus dem gefundenen Gewichte wird nach Abrechnung der Filterasche der Schwefelgehalt berechnet. 100 schwefelsaure Baryterde enthalten 13,797 Schwefel und 54,26 Schwefel sind nöthig um 100 Theile Schwefelkies zu bilden.

Aus der für die Steinkohlen gefundenen Menge Schwefelkies (FeS^2) berechnen zu wollen, wie viel Schwefel und Schwefeleisen in den daraus entstehenden Cokes zurückbleiben würde, geht nur annähernd an und es werden hierzu abweichende Vorschriften gegeben.

Berthier sieht die in den Cokes zurückbleibende Schwefelung als FeS an und hält demnach die Hälfte des Schwefelgehaltes bei der Vercokung für verflüchtigt. Bredberg hat bewiesen, dass Schwefelkies im Kohlentiegel geglüht FeS zurücklässt.*) Dieser Fall ist daher auch bei der Vercokung anzunehmen, falls keine Eisensilicate oder auch Eisenoxyde bei der Vercokung mit dem Schwefelkiese in Berührung kommen, denn ist dieses der Fall: so kann man aus Bredbergs Versuchen abnehmen, dass nicht die Hälfte Schwefel verflüchtigt sein wird, wenn auch nur FeS in den Cokes vorhanden ist, da das eine übrige Aequivalent im Schwefelkiese, wenigstens theilweise, verwendet werden würde, um das gebundene oder freie oxydierte Eisen zu reducieren (falls dieses nicht schon durch die Kohle geschehen ist) und zu schwefeln. Schönberg **) hat bei

*) Erdmanns Journal für techn. und ökonom. Chemie Bd. V, Pag. 240. und Bd. XII, Pag. 288.

**) Erdmanns Journal für praktische Chemie Bd. XVII, Pag. 417.

seiner Untersuchung der Zwickauer Steinkohlen angeführt, dass man auf den Freiberger Schmelzhütten in der Regel annehme, dass das in den Cokes zurückbleibende Schwefeleisen aus 1 Atom Schwefel und 2 Atom Eisen bestehe, (weil diese Schwefelungsstuffe in den Freiberger Steinen vorhanden sei,) und berechnet sonach den wahrscheinlichen Gehalt der Cokes an Schwefel zu $\frac{1}{4}$ der in den Steinkohlen gefundenen Menge. Er führt die Gründe zu dieser Annahme jedoch nicht an und es möchte ihr im allgemeinen nicht beizustimmen sein.

Aus Obigem erhellt nun wenigstens, dass man den Schwefelgehalt der Cokes durch einen besondern Versuch und auf dieselbe Weise, wie es für die Steinkohlen angegeben ist, ermitteln muss, wenn eine genaue Bestimmung irgend von Wichtigkeit ist. Denn ausser dem Schwefelgehalte der Cokes und Steinkohlen, welcher von einem Gehalte an Schwefelkies herrührt, kömmt auch noch der Schwefelgehalt bei einer Verwendung der Steinkohlen und Cokes in Betracht, welcher von etwa eingemengtem Gyps, Blende &c. herrührt und dessen Menge durch obigen Versuch zugleich mit angegeben wird.

Nach der Bestimmung des Schwefelkiesgehaltes in den Steinkohlen und des Schwefelbleieisens in den Cokes hat man noch eine Correction der nach bekannter Methode gefundenen Brennkraft derselben vorzunehmen, da die Eisenschwefelungen ebenfalls die Glätte reducieren. Der Schwefel derselben ändert sich bei dem Schmelzen mit Glätte in schweflige Säure um, welche entweicht, und das Eisen in Oxydul. Von der früher gefundenen Bleimenge hat man deshalb die durch die Schwefelungen reducierte Bleimenge abzuziehen, um zu erfahren, welche Brennkraft dem Brennmateriale allein zukömmt.

Es verlangt nun 1 Aequivalent $Fe\,S^2 = 741{,}54$ zu der angegebenen Oxydation 5 Aequivalente Sauerstoff und 1 Aeq. $Fe\,S = 540{,}37$ bedarf 3 Aeq. Sauerstoff. Da nun Bleiglätte $= Pb\,O$ ist: so entspricht jedes Aeq. Sauerstoff einem Aeq. Blei = 1294,50. Demnach reduciert 1 Theil Schwefelkies 8,72 und 1 Theil F S 7,18 Gewichtstheile metallisches Blei.

Cokes, welche im Grossen dargestellt sind, hat man bei der dokimastischen Untersuchung nach der Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts noch in verschlossenen Gefässen roth zu glühen, um sich von der Abwesenheit oder Gegenwart und dann der Menge solcher Stoffe, welche sich hierbei gasförmig entwickeln, Rechenschaft zu geben. Die Menge solcher sich noch gasförmig entwickelnden Körper pflegt bei den Cokes am grössten zu sein, welche in Gasbeleuchtungsanstalten oder in Vercokungsapparaten, bei denen man auf Thergewinnung Rücksicht nimmt, gewonnen werden.

Der den Steinkohlen adhärierende Wassergehalt wechselt gewöhnlich von 1—13 und mehr Procenten und scheint von der verschiedenen Beschaffenheit derselben zum Theil mit abhängig zu sein.

Die Brennkraft der Braunkohlen und noch mehr die der Steinkohlen übertrifft, vorausgesetzt, dass sie nicht durch einen aussergewöhnlich hohen Aschengehalt verunreinigt sind, die Brennkraft des Holzes. Bei den von

Berthier untersuchten Braunkohlensorten reducierte 1 Theil derselben 18,2—22,6 Gewichtstheile Blei. Die von Berthier und Karsten untersuchten Steinkohlen reducierten das 21,5—31,65fache ihres Gewichts Blei aus der Glätte und Jacquelain fand bei eigentlichen Anthraciten, dass 1 Theil derselben über 33 Theile Blei reducierte.

Die Brennkraft der Cokes ist, vorzugsweise bedingt durch den Aschengehalt derselben, geringer als die der Holzkohlen; nur Cokes, die aus Steinkohlen gewonnen wurden, welche 80—90 Procent derselben liefern, haben eine Brennkraft, welche derjenigen der Holzkohlen gleichkömmt.

Der Verlust an Brennkraft durch die Verkohlung ist bei den Steinkohlen geringer, als bei Holz und Torf.

Anhang.

Schmelzbarkeit verschiedener Silicate.

Der Hüttenmann kann häufig sehr gute Aufschlüsse und wesentliche Fingerzeige gewinnen, wenn er für einen Schachtofenbetrieb bestimmte Beschickungen ganz genau mit denselben Stoffen und genau in denselben gegenseitigen Gewichtsverhältnissen, wie sie für den grossen Betrieb bestimmt sind, einer Schmelzprobe im Kohlentiegel unterwirft. Die bei diesen Schmelzproben anzuwendende Hitze muss derjenigen möglichst gleichkommen, welche man beim grossen Betriebe anwendet. Solche Schmelzproben sind wesentliche Hülfsmittel, namentlich um geeignete Schlackenbildung aufzufinden, sie können aber ausserdem auch über manche andere Verhältnisse z. B. in Bezug auf Blei- und Kupfersteinmenge und Beschaffenheit derselben, welche neben Metallausscheidungen beim grossen Betriebe zu erwarten stehen, ein vorläufiges Anhalten geben.

Derartige Schmelzproben werden häufig vom Eisenhüttenmanne zur Ermittelung zweckmässiger Beschickungen für den Schachtofenbetrieb vorgenommen; sie geben jedoch auch oft für den Silber-, Blei-, Kupfer- &c. Hüttenbetrieb für Schachtofenbeschickungen Resultate, welche diejenigen überraschen, welche mit solchen Schmelzversuchen nicht bekannt sind.

Sollen diese Schmelzproben allen Nutzen gewähren, welcher durch sie zu erreichen steht, so hat man zu ihrer Anstellung und Ausführung wesentlich zu berücksichtigen, was über die Schmelzbarkeit verschiedener Silicate bekannt ist. Es ist im Nachfolgenden kurz das Nöthigste hierüber zusammengestellt.

Dass es die Kieselerde ist, welche durch Silicatbildung die Erden und mehrere Metalloxyde schmelzbar macht, ist eine namentlich von Berzelius zur Erkenntnis gebrachte Thatsache.

Die Schmelzpunkte der reinen Erden liegen über dem Schmelzpunkte des Platins und sind bis jetzt nicht nach Graden bestimmt; vergleichungsweise ergibt sich aus den darüber angestellten Versuchen, dass von ihnen Kalkerde am strengflüssigsten ist, dann Talkerde, Thonerde, Kieselerde und Baryterde folgt.

Von den Silicaten der Thonerde

	(I) $\dddot{Al}^4\,\dddot{Si}$	(II) $\dddot{Al}\,\dddot{Si}$	(III) $\dddot{Al}\,\dddot{Si}^2$	(IV) $\dddot{Al}\,\dddot{Si}^3$
Kieselerde	35,7	47,4	64,3	73
Thonerde	64,3	52,6	35,7	27

bedürfen No. III. und IV. nach Plattner 2400° *) um zu einer Perle zusammenzuschmelzen, No. I. und II. sind nach Berthier **) noch strengflüssiger, als diese; nach Sefström ***) steht II. in der Schmelzbarkeit mit III. gleich.

Von den Silicaten der Talkerde

	(I) $\dot{Mg}^6\,\dddot{Si}$	(II) $\dot{Mg}^3\,\dddot{Si}$	(III) $\dot{Mg}^3\,\dddot{Si}^2$	(IV) $\dot{Mg}\,\dddot{Si}$
Kieselerde	27,8	43,5	59,9	70
Talkerde	72,2	56,5	40,1	30

*) Plattners hier benutzte wichtige Arbeit bildet einen Theil des Werkes „die Anwendung der erwärmten Gebläseluft &c. von Merbach. Leipz. 1840." P. hat zur Bestimmung der Temperaturen Legierungen angewendet, deren Schmelzpunkte zwischen 230—2534° C liegen. Zur Berechnung des Schmelzpunktes einer Legierung wurde die noch unerwiesene (und nach den neueren Untersuchungen Kopps sehr unwahrscheinliche) Thatsache angenommen, die Legierung schmelze bei einer Temperatur, welche durch die Formel $x = As + Bs'$ gefunden wird, in der x die gesuchte Schmelztemperatur der Legierung bezeichnet, welche A Theile eines bei s Grad schmelzenden und B Theile eines andern bei s' schmelzenden Metalles enthält. Da nun P. ausser der Temperaturberechnung auch die Legierung selbst angegeben hat und den Schmelzpunkt des Zinns zu 230°, des Bleis zu 334°, des Silbers zu 1023°, des Goldes zu 1102°, des Kupfers zu 1173° und des Platins zu 2534° ansetzt, so lassen die Berechnungen eine mögliche Correctur zu. In Bezug auf das Nähere muss hier auf das Werk selbst verwiesen werden. Alle Temperaturangaben sind nach der 100theiligen Scale von P. gemacht.

**) Berthier, traité des essais par la voi sèche. Paris 1834. T. I, Pag. 417. &c. oder die Bearbeitung von Kersten Bd. I, Pag. 356. &c.

***) Erdmanns Journ. für techn. u. ökon. Chemie Bd. X. 145 u. Bd. XV. 149.

bedarf No. III. nach P. 2250° C, No. IV. nur 2200 um zu einem in der Hitze klaren Glase zu schmelzen; nach B. und S. dagegen ist III. leichtflüssiger als IV., ferner II. strengflüssiger als III. und IV., was B. auch von No. I. angibt. Die Silicate der Talkerde I. und II. sind strengflüssiger als die Thonerdesilicate III. und IV.

Von den Silicaten der Baryterde

		$\dot{Ba}^3 \dddot{Si}$		$\dot{Ba}^3 \dddot{Si}^2$		$\dot{Ba} \dddot{S}$		$\dot{Ba} \dddot{Si}^2$		$\dot{Ba} \dddot{Si}^3$		$\dot{Ba} \dddot{Si}^4$
Kieselerde	(I)	17,2	(II)	29,3	(III)	38,4	(IV)	55,5	(V)	65,2	(VI)	71,5
Baryterde		82,3		70,7		61,6		44,5		34,8		28,5

bedarf, um zu einer in der Hitze klaren Perle geschmolzen zu werden, II. nach P. 2200°, III. dagegen nur 2100°. B. bestätigt dieses im allgemeinen und gibt noch an, dass IV. und V. nur um wenig strengflüssiger sind; noch mehr ist I, und noch weit mehr ist VI. strengflüssiger.

No. I. möchte, wenn nicht leichtflüssiger, doch ebenso leichtflüssig, als die Thonerdesilicate III. und IV. sein.

Von den Silicaten der Kalkerde

		$\dot{Ca}^{12} \dddot{Si}$,		$\dot{Ca}^6 \dddot{Si}$,		$\dot{Ca}^4 \dddot{Si}$,		$\dot{Ca}^3 \dddot{Si}$,		$\dot{Ca}^3 \dddot{Si}^2$,		$\dot{Ca} \dddot{Si}$,		$\dot{Ca}^3 \dddot{Si}^4$
Kieselerde	(I)	11,5	(II)	22	(III)	29,7	(IV)	35,8	(V)	52,8	(VI)	62,2	(VII)	75,6
Kalkerde		88,5		78		70,3		64,2		47,2		37,8		24,4

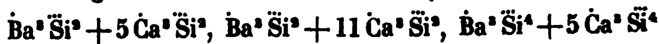
bedarf, um zu einer in der Hitze und nach dem Erkalten klaren Perle zu schmelzen, V. nach P. 2150° und VI. 2100°. B. hält V. für leichtflüssiger als VI, strengflüssiger als beide alle übrigen und zwar I, II. und III. für am strengflüssigsten, dann folgt IV. und VII; letzteres frittet etwas in der Temperatur zusammen, in welcher V. schmilzt.

S. gibt VI. als das leichtschmelzendste an, dem dann V. ziemlich nahe stehe, weniger leichtschmelzend sei VII. und noch weniger IV.

No. I., II., III. und auch IV. sind schwerschmelzender als die Thonerdesilicate III. und IV.

Aus Obigem geht hervor, dass von den Silicaten der einfachen Erden die Bi- und Trisicate die leichtflüssigsten sind. Die Bi- und Trisicate der Kalk- und Baryterde sind am leichtflüssigsten, weniger leichtflüssig sind die der Talkerde und noch weniger die der Thonerde.

Von den gemischten Silicaten der **Baryt-** und **Kalkerde**



$\dot{Ba}^3 \dddot{Si}^3 + 5\,\dot{Ca}^3 \dddot{Si}^2$, $\dot{Ba}^3 \dddot{Si}^2 + 11\,\dot{Ca}^3 \dddot{Si}^2$, $\dot{Ba}^3 \dddot{Si}^4 + 5\,\dot{Ca}^3 \dddot{Si}^4$

Kieselerde		45		48,6	63,1
Baryterde	(I)	20	(II)	10,0	(III) 24,8
Kalkerde		35		41,4	12,1

bedürfen zu ihrer Bildung und Schmelzung zu einer Perle I. und II. nach P. 2100°. B. gibt an, dass II. und III. etwa gleiche Schmelzbarkeit haben.

Von den gemischten Silicaten der **Baryt-** und **Thonerde** bedarf



$\dot{Ba}^3 \dddot{Si}^2 + 6\,\ddot{Al}\,\dddot{Si}^2$

Kieselerde	54
Baryterde	20
Thonerde	26

um zur Perle zu schmelzen nach P. 2050°, womit B. im allgemeinen übereinstimmt.

Von den Silicaten der **Kalk-** und **Bittererde** gibt B.



$\dot{Ca}^3 \dddot{Si}^2 + \dot{Mg}^3 \dddot{Si}^2$

Kieselerde	55,5
Kalkerde	25,8
Talkerde	18,7

als das leichtschmelzendste an und P. ermittelte, dass es bei 2000° zu einer in der Hitze klaren Glasperle schmolz. B. gibt noch an, dass bei der Temperatur, in welcher dieses Doppelsilicat schmilzt, die übrigen von ihm untersuchten Silicate (I) $\dot{Ca}^3 \dddot{Si} + \dot{Mg}^3 \dddot{Si}$, (II) $\dot{Ca}^3 \dddot{Si}^2 + 2\,\dot{Mg}^3 \dddot{Si}^2$, (III) $2\,\dot{Ca}^3 \dddot{Si}^2 + \dot{Mg}^3 \dddot{Si}^2$, (IV) $\dot{Ca}\,\dddot{Si} + 3\,\dot{Mg}\,\dddot{Si}$, (V) $\dot{Ca}\,\dddot{Si} + \dot{Mg}\,\dddot{Si}$, (VI) $2\,\dot{Ca}^3 \dddot{Si}^4 + \dot{Mg}^3 \dddot{Si}^4$ und (VII) $\dot{Ca}^3 \dddot{Si}^4 + 2\,\dot{Mg}^3 \dddot{Si}^4$ mehr oder weniger in Fluss kommen und zwar V. am wenigsten. Leichtschmelzender waren VI., VII., IV. und I. und noch mehr II. und III.

S. gibt keinen bedeutenden Unterschied unter der Schmelzbarkeit der Silicate $\dot{Ca}^3 \dddot{Si}^2 + \dot{Mg}^3 \dddot{Si}^2$ den No. I, II, III. u. V. an. Die glasigste Schlacke erhielt er von $\dot{Ca}^3 \dddot{Si}^2 + \dot{Mg}^3 \dddot{S}^2$, minder glasig waren die von II. und III. und noch weniger die von I. u. V.

Von den Silicaten der **Thonerde** und **Kalkerde** hat B. eine grosse Menge dargestellt und er zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass diejenigen die schmelzbarsten sind, welche zwischen



$\dot{Ca}^3 \ddot{Si}^2 + \dddot{Al} \ddot{Si}^2$ und $\dot{Ca}^6 \ddot{Si} + \dddot{Al}^2 \ddot{Si}$

Kieselerde		57,5		25,9
Kalkerde	(I)	26,5	(II)	46,3
Thonerde		16,0		27,8

inne liegen und zwar um so mehr ihre Basen sich dem Verhältnis von 2 Aequivalent Kalkerde auf 1 Aeq. Thonerde nähern. Zwar schmelzen sie noch ziemlich gut, wenn die Basis aus gleichen Aeq. Kalkerde und Thonerde besteht, aber viel schwieriger, wenn sie auf 1 Aeq. Kalkerde 2 Aeq. Thonerde enthalten. B. fügt noch hinzu, dass die Kalk- und Thonerdesilicate einen grossen Überschuss von Kalkerde enthalten können, ohne dass sie aufhören schmelzbar zu sein, aber sie werden um so strengflüssiger, je mehr Thonerde in ihrer Mischung ist. B. konnte No. II. nicht in Fluss bekommen, dagegen brachte er



$\dot{Ca}^3 \ddot{Si} + \dddot{Al} \ddot{Si}$

Kieselerde		40,5
Kalkerde	(III)	37,2
Thonerde		22,3

zum Schmelzen. Ich habe viele Versuche über die Schmelzbarkeit gemischter Kalk- und Thonerdesilicate angestellt und erhielt von 56 Kieselerde, 30 Kalkerde und 14 Thonerde bei der niedrigsten Temperatur eine gute Schlacke, so dass ich dieses Verhältnis als das leichtschmelzendste anzugeben habe. P. bestimmte die Temperatur, bei welcher I. und III. zur nach dem Erkalten klaren Perle schmelzen und fand für I. 1950° für III. 1918°.

S. erhielt von $\dot{Ca}^3 \ddot{Si} + 2 \dddot{Al} \ddot{Si}$, $\dot{Ca}^3 \ddot{Si}^2 + 2 \dddot{Al} \ddot{Si}$ und $\dot{Ca}^3 \ddot{Si}^2 + \dddot{Al} \ddot{Si}^2$ gut geflossene Gläser.

Über die Talk- und Thonerdesilicate, von denen B.



$\dot{Mg}^3 \ddot{Si} + \dddot{Al} \ddot{Si}$ und $\dot{Mg}^3 \ddot{Si} + \dddot{Al} \ddot{Si}^2$

Kieselerde		45,9		63,0
Talkerde	(I)	29,3	(II)	20,0
Thonerde		24,8		17,0

untersucht hat, gibt derselbe an, dass die Talkerde wie die Kalkerde die strengflüssigsten Thonerdesilicate zum Flusse bringen könne, sie jedoch weniger, als diese flussbefördernd sei. S. brachte I. zu einer gut geflossenen Schlacke.

Die Kieselerde gibt mit Schwefelbarium leicht schmelzende

Oxysulphurete. Ich erhielt aus

	(I)	(II)	(III)
Schwerspath	437,4	218,7	145,8
Kieselerde	57,7	57,7	57,7,

zusammengewogen nach den Formeln $\dot{Ba}^3 \ddot{Si}$ $\dot{Ba}^3 \ddot{Si}^2$ $\dot{Ba} \ddot{Si}$ im Essenfeuer im Kohlentiegel 3 sehr gut geflossene, mit Wasser hepatisch riechende, in Königswasser nur schwierig (besonders III.) angreifbare Schlacken, von denen sich III. am glasigsten zeigte. P. hat gefunden, dass sich II. vollständig bei 1818° im Kohlentiegel bildet.

Zu einer Verbindung von Kieselerde mit Schwefelcalcium wog P. (nach der Formel $\dot{Ca} \ddot{Si}$) 6,18 Kieselerde und 92,0 Gyps zusammen, erhielt aber nur bei 1932° eine zusammengebackene, leicht zerreibliche Masse, dagegen erhielt derselbe aus

	I.	II.
Kieselerde	48,6	45,0
Schwerspath	15,2	30,5
Kohlensaure Kalkerde	73,54	62,2

hepatisch riechende Schlacken, welche beide bei 1890° im Kohlentiegel gut geschmolzen waren.

Ein Sulphosilicat von Baryt und Thon aus 54 Kieselerde, 30,5 Schwerspath und 26 Thonerde erhielt er bei 1932° nur zu einer blasigen Masse zusammengeschmolzen.

Zur Erzeugung von Silicaten der eigentlichen Metalloxyde hat man als höchste Temperatur die eines scharf ziehenden Windofens angewandt. Die Chrom-, Molybdän-, Wolfram-, Titanoxyde &c. bilden mit Kieselerde keine einfachen schmelzbaren Verbindungen.

Alle einfachen Zinksilicate sind unschmelzbar, sie schmelzen jedoch in Verbindung mit anderen Basen. B. erhielt aus verschiedenen Silicaten des Zinkoxydes und der Kalkerde ($\dot{Zn}^3 \ddot{Si} + \dot{Ca}^3 \ddot{Si}$, $\dot{Zn}^3 \ddot{Si}^2 + \dot{Ca}^3 \ddot{Si}^2$ und $\dot{Zn} \ddot{Si} + \dot{Ca} \ddot{Si}$) gut geschmolzene Gläser, ebenso aus Zink- und Thonbisilicaten ($\dot{Zn}^3 \ddot{Si}^2 + \dddot{Al} \ddot{Si}^2$). Winkler und Kersten untersuchten Silicate von Zinnoxyd, konnten sie jedoch nicht einmal zu gefritteten Massen erhalten. Zinnoxydsilicat mit Eisenoxydsilicat gab nur eine schwach gesinterte Masse. (Dagegen erhielt Winkler durch

Zusammenschmelzen von Zinnoxyd und Eisenoxyd, in dem Verhältnisse, von $\ddot{F}e^2\ \ddot{S}n^3$ eine Schlacke, welche Krystallisation zeigte). Zinnoxyd, Eisenoxyduloxyd, Kieselerde und Thonerde zusammengeschmolzen gaben eine sehr flüssige schwarze Schlacke.

Von den Eisenoxydsilicaten untersuchte B.



$\ddot{F}e\ \dddot{S}i$ und $\ddot{F}e\ \dddot{S}i^2$

Kieselerde	33,7	54,7
Rothes Eisenoxyd	62,3	45,3

und fand sie beide unschmelzbar. Ebenso scheinen Eisenoxyd- und Thonerdesilicate unschmelzbar zu sein, dagegen das Singulosilicat von Eisenoxyd und Kalkerde ($\ddot{F}e\ \dddot{S}i + \dot{C}a^3\ \dddot{S}i$) eine schmelzbare Verbindung zu geben.

Von Eisenoxydulsilicaten wurden untersucht



$\dot{F}e^6\ \dddot{S}i$, $\dot{F}e^3\ \dddot{S}i$, $\dot{F}e^3\ \dddot{S}i^2$ und $\dot{F}e\ \dddot{S}i$

	(I)	(II)	(III)	(IV)
Kieselerde	18	31	47,5	57,5
Eisenoxydul	82	69	52,5	42,5

und zu ihrer vollständigen Bildung in eisernen Tiegeln ist bei II. nach P. 1789°, bei III. dagegen 1832° erforderlich. Nach B. ist ebenfalls II. am leichtflüssigsten, dann folgt III, IV. und I.

Die Schmelzbarkeit der Manganoxydulsilicate scheint von der der Eisenoxydulsilicate nicht sehr abweichend zu sein. B. untersuchte



$\dot{M}n^6\ \dddot{S}i$, $\dot{M}n^3\ \dddot{S}i$, $\dot{M}n^3\ \dddot{S}i^2$, $\dot{M}n^3\ \dddot{S}i^4$

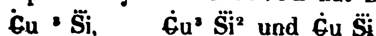
	(I)	(II)	(III)	(IV)
Kieselerde	18,0	33,8	46,6	64,0
Manganoxydul	82,0	66,2	53,4	36,0

und nach ihm scheint III. am leichtflüssigsten zu sein, dann II, I. und IV. zu folgen.

B. hat ausserdem Silicate von Manganoxydul mit einfachen Erdensilaten zusammengeschmolzen, ebenso auch Eisenoxydulsilicate mit Erdensilicaten, auch Eisenoxydulbisilicat mit Manganoxydulbisilicat und schmelzbare Verbindungen erhalten, die im allgemeinen leichtflüssiger zu sein scheinen, als die entsprechenden Silicate je zweier Erden. Ihre Schmelzpunkte sind aber zur Zeit noch nicht bestimmt.

Kupferoxydsilicat darzustellen ist bis jetzt nicht gelungen.

Von den Kupferoxydulsilicaten hat B.



$\dot{C}u^3\ \dddot{S}i$, $\dot{C}u^3\ \dddot{S}i^2$ und $\dot{C}u\ \dddot{S}i$

	(I)	(II)	(III)
Kieselerde	17,7	30,1	39,3
Kupferoxydul	82,3	69,9	60,7

untersucht. Sie scheinen etwas strengflüssiger, als die Eisenoxydulsilicate zu sein. B. bezeichnet II. als das leichtflüssigste, III. als das strengflüssigste.

Kupferoxydulsingulosilicat mit Thonerdesingulosilicat ($\dot{C}u^3 \ddot{S}i + \ddot{A}l \ddot{S}i$) gibt nach B. eine schmelzbare Verbindung.

Antimonoxydsingulosilicat ($\ddot{S}b \ddot{S}i$)

Antimonoxyd	76,7
Kieselerde	23,3

schmilzt nach B. in der Weissgluth zu einem durchscheinenden Glase.

Von den Bleioxydsilicaten untersuchte B.

$\dot{P}b^3 \ddot{S}i$, $\dot{P}b^3 \ddot{S}i^2$, $\dot{P}b \ddot{S}i$, $\dot{P}b \ddot{S}i^2$ und $\dot{P}b \ddot{S}i^4$

	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
Kieselerde	12,2	21,7	29,4	43,6	62,6
Bleioxyd	87,8	78,3	70,6	54,4	37,4

Sie sind im allgemeinen bei weitem leichtschmelzender, als die bisherigen Metalloxydsilicate und schmelzen die ersten IV, besonders die beiden ersten, schon in der Probiermuffel, V. bedarf jedoch zum Schmelzen einer etwas höheren Hitze (also über 1173°). Das Bleioxyd kann alle Silicate ohne Ausnahme schmelzbar machen, wenn es in angemessener Menge hinzugesetzt und dessen Reduction verhindert wird.

Vom Wismuthoxyde weiss man, dass es noch flussbefördernder als Bleioxyd ist.

Silberoxydsilicat ist bis jetzt noch nicht rein dargestellt, dagegen geht das Silberoxyd bei den Blei- und Silberhüttenprocessen Verbindungen mit anderen Silicaten ein und wirkt dann nach B. noch flussbefördernder als das Bleioxyd.

Die Silicate des Kalis und Natrons sind von allen entsprechend zusammengesetzten Silicaten die leichtschmelzendsten. 1 Theil Kieselerde mit 3 Theilen kohlensaurem Kali oder Natron schmelzen in einer sehr schwach geheizten Probiermuffel. Kali- und Natronsilicate zusammengemengt sind noch leichtschmelzender als die einzelnen Silicate.

Die bisher angestellten Schmelzversuche führen zu dem Resultate, dass die Schmelzbarkeit zusammengesetzter Silicate stets und mitunter sehr viel grösser ist, als die Rechnung für die mittlere Schmelzbarkeit der integrierenden einfachen Silicate

ergeben würde. Alle oben angeführten Silicate aus je zwei Erden oder Metalloxyden werden daher durch ein geeignetes noch hinzutretendes drittes, viertes &c. Silicat leichtschmelzender gemacht.

P. hat beobachtet, dass die Temperatur, welche erforderlich ist, um zusammengesetzte Silicate aus den einzelnen freien Erden zu bilden, beträchtlich höher liegt, als die Temperatur, bei welcher dieselben bereits gebildeten Silicate wieder in Fluss gebracht werden können. Er schmolz zwei gewöhnlichen Eisenhohofenschlacken entsprechende Verbindungen zusammen und fand, dass zur Bildung von diesen beiden Schlacken aus den einzelnen Bestandtheilen 1876° erforderlich waren, dass aber die eine der durch dieses Zusammenschmelzen gebildeten Schlakken schon bei 1431°, die andere bei 1445° wieder in Fluss zu bringen war. P. brachte ferner zu zwei anderen Silicaten die einzelnen Bestandtheile in solchen Verhältnissen zusammen, wie sie sich gewöhnlich in den Freiberger Rohschlacken zeigen und fand, dass zu ihrer vollständigen Bildung und Schmelzung bei der einen Probe 1675—1690°, bei der andern 1717—1730° erforderlich waren. Die von der ersten Probe erhaltenen Schlacken bedurften um wieder geschmolzen zu werden 1331°, die von der zweiten Probe zu demselben Zweck 1360°. Ein anderes Silicat wog P. den Freiberger Bleischlacken entsprechend zusammen und fand, dass zu seiner vollständigen Bildung und Schmelzung 1445—1460° erforderlich waren, dass dagegen die gebildeten Schlacken bei 1317° wieder in Fluss kamen. Auch wog P. noch ein anderes Silicat den Freiberger Schwarzkupferschlacken entsprechend zusammen und fand, dass zu dessen vollständiger Bildung und Schmelzung 1546—1460° erforderlich waren, dass dagegen die gewonnenen Schlacken bei 1331—1345° wieder in Fluss kamen.

Bei den Schmelzofenprocessen werden nun die sich bildenden Schlacken, ausser häufig bei den Eisenhütten, nicht aus den freien einzelnen Bestandtheilen zusammengeschmolzen, sondern sie bilden sich theils aus zugeschlagenen, bereits früher gebildeten Silicaten (Schlacken), theils aus den in den Erzen &c. in oft mannigfacher Verbindung enthaltenen Oxyden. Die Tem-

peratur, welche daher zur Bildung der neuen Schlacken in den Schmelzöfen in diesem Falle angewendet werden muss, fällt zwischen den Schmelzpunkt der neu gebildeten Schlacke und die Temperatur, welche erforderlich sein würde, diese neue Schlacke aus den einzelnen einfachen Oxyden zu bilden. P. hat auch hierüber einige Versuche angestellt und gefunden, dass zur Bildung und Schmelzung von 4 ähnlich oder gleich zusammengesetzten Rohschlacken wie oben, jedoch aus solchen Stoffen, wie sie beim Betriebe von der Hütte genommen werden, eine Temperatur von 1560° erforderlich war, und dass die erhaltenen 4 Schlacken bei 1345° wieder in Fluss kommen. Oben war die zur Bildung einer solchen Schlacke aus den einzelnen freien Bestandtheilen erforderliche Temperatur als zu 1690°—1717° gefunden angegeben; für den Schachtofenbetrieb wären demnach 130—157° weniger erforderlich, um aus Erzen und vorgeschlagenen Schlacken eine neue Schlacke von derselben Zusammensetzung wie aus den freien einzelnen Bestandtheilen zu bilden. Ferner fand P., dass zur Bildung von 2 ähnlichen oder gleichen Bleischlacken wie oben, wenn die Stoffe wie beim Betriebe genommen wurden, 1431° erforderlich waren und dass die beiden erhaltenen neuen Schlacken bei 1317° schmolzen. Zur Bildung der Bleischlacken aus den einzelnen Bestandtheilen waren, wie oben angeführt wurde, 1445—1460° erforderlich, hier nur 1431°. Die Differenz betrug also nur circa 30°.

Über Aluminate ist bis jetzt nur wenig bekannt und in Bezug auf Schlackenbildung sind sie auch von einem weit untergeordneteren Interesse. S. stellte die Singulo-Bi- und Trialuminate der Kalkerde ($\dot{Ca}^3 \dddot{Al}$, $\dot{Ca}^3 \dddot{Al}^2$, $\dot{Ca} \dddot{Al}$) dar und erhielt bei sehr hoher Temperatur dem Wachse im Ansehen ähnliche Körper. Von den Doppelaluminaten der Kalk- und Talkerde brachte B. und vor ihm Achard einige zum Flusse. Das Natronaluminat $\dot{Na}\,\dddot{Al}$ erhielt Schaffgotsch (Poggendorffs Annal. Bd. 43. Pag. 117.) schon in der stärksten Hitze der Spirituslampe geschmolzen.

peratur, welche
Schmelzöfen i
zwischen den
die Tempera
Schlacke aus
auch hierüb
zur Bildung
mengesetzte
fen, wie si
eine Temp
erhaltenen
Oben war
zelnen - fr
1690 — 1
wären d
und vorf
ben Zuss
len zu
chen o
wie be
und d
schmo
Bestar
erforc
circa
U
auf
nete
Kall
Te
de
vo
er
sc

... Die Alterthümer ... Schriftsteller, grössten ... zusammengetragen ... veränderte Auflage. 18..
... aes. scripsit C. ...
... zweite Theil ist unter der Presse ...
... Oberlehrer, Die Ei... Anwendung auf die Dioptrik. Mit e...

Koch, Karl, Leitfaden beim Unterricht im Sch... Gebrauch in Schulen und zum Selbstunterricht.
1s Heft: Übungen in Deutscher Schrift
2s " " " Englischer "

Madelung, Franziska, Gedichte. Zweite ... Auflage. 1830. 8.

Meyer, L. (Gymnasiallehrer) Elementar-Ge... Wiederholung des Wissenswerthesten aus de... hung für die Schüler der untern Klassen d... 1841. gr. 8.

Muhlenpfordt, Ed. (Lehrer an der Königl. B... schule in Clausthal) Anfangsgründe der Pe... Gebrauch in Schulen und zum Selbstunterricht. ... 12 Ggr.

6 Exer...
... Deutsches Le...
... der Sprache und des G...

Fig. 10.

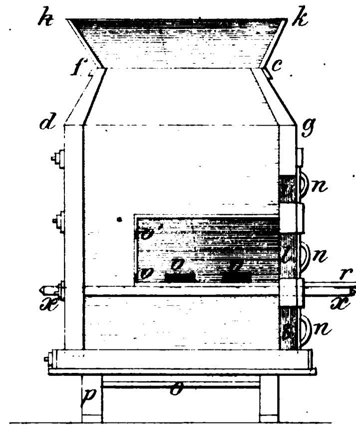


Fig. 18.

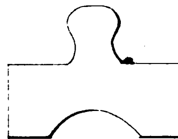


Fig. 17.

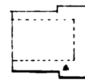


Fig. 15.

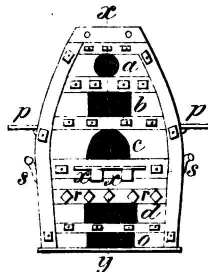
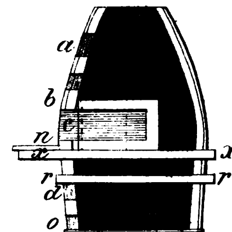


Fig. 16.



Schweiger's Lithogr. Institut in Clausthal

Herrn Ober-Schulrath Kohlrausch, veranlasst. Ein Schüler Jacob Grimms, verbreitet er durch diese Arbeiten die grossartigen Forschungen seines Lehrers auch in weiteren Kreisen.

Honemannn, R. L., Die Alterthümer des Harzes. Aus Zeugnissen bewährter Schriftsteller, grösstentheils aber aus ungedruckten Urkunden zusammengetragen. 4 Bde. Zweite, im Wesentlichen unveränderte Auflage. 1828—30. 8. 2 Thlr. 16 Ggr.

Homericae Questiones; scripsit C. A. J. Hoffmann. Tom. I. 1843. gr. 8. 1 Thlr.
(Der zweite Theil ist unter der Presse.)

Hunäus, G. Chr. C. (Oberlehrer) Die Ellipse und Hyperbel in ihrer Anwendung auf die Dioptrik. Mit einer Figurentafel. 1839. gr. 4. 12 Ggr.

Koch, Karl, Leitfaden beim Unterricht im Schönschreiben. Zum Gebrauch in Schulen und zum Selbstunterricht. 2 Hfte. 16 Ggr.
1s Heft: Übungen in Deutscher Schrift 8 Ggr.
2s „ „ „ Englischer „ 8 Ggr.

Madelung, Franziska, Gedichte. Zweite verm. und verb. Auflage. 1830. 8. 16 Ggr.

Meyer, L. (Gymnasiallehrer) Elementar-Geographie. Zur Wiederholung des Wissenswerthesten aus der Erdbeschreibung für die Schüler der untern Klassen der Gymnasien. 1841. gr. 8. 3 Ggr.

Mühlenpfordt, Ed. (Lehrer an der Königl. Berg- und Forstschule in Clausthal) Anfangsgründe der Perspective. Zum Gebrauch in Schulen und zum Selbstunterricht. Mit 12 Kupfertafeln. 12 Ggr. 6 Exempl. 2 Thlr. 6 Ggr.

Müller, W. (Gymnasiallehrer) Deutsches Lesebuch für die Jugend zur Bildung der Sprache und des Geschmacks. 2 Thle. Zweite verm. u. verb. Auflage. 1843. 36½ Bog. 8. 18 Ggr.
Unter der Menge ähnlicher Bücher hat dieses Lesebuch durch seine zweckmässige Auswahl und seine Reichhaltigkeit besondere Aufmerksamkeit erregt und in vielen Lehranstalten Eingang gefunden.

— — Lateinisches Elementarbuch. Zum Gebrauch für untere Klassen gelehrter Schulen. 1837. gr. 8. 4 Ggr.

Saxesen, W. (Lehrer an der Königl. Berg- und Forstschule zu Clausthal) Erste Grundlage für den Unterricht im freien Handzeichnen. Zum Gebrauch in den verschiedenen Unterrichts-Anstalten, an welchen freies Handzeichnen gelehrt wird. 2 Hefte. 22 Kupfertafeln in gr. 4., nebst erläuterndem Text. 22 Ggr.
1s Heft: 12 Kupfertafeln, über 100 geradlinige Figuren enthaltend. 12 Ggr.
2s Heft: 10 Kupfertafeln, Figuren mit gebogenen Linien enthaltend. 10 Ggr.

9.

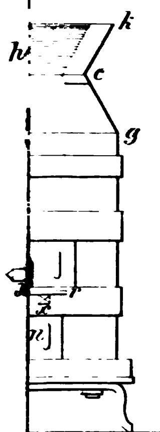
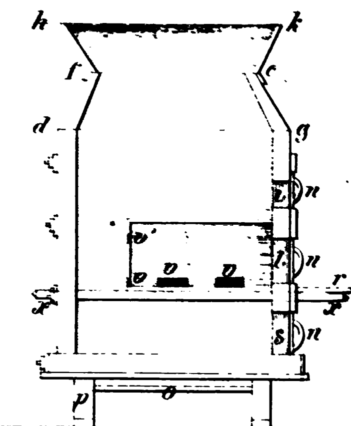


Fig. 10.



F12.

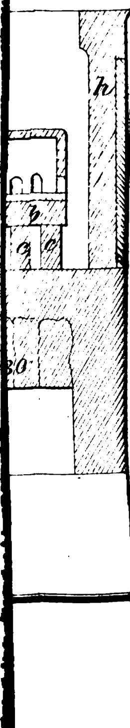


Fig. 18.

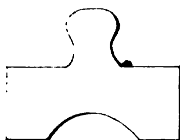


Fig. 17.

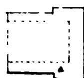


Fig. 15.

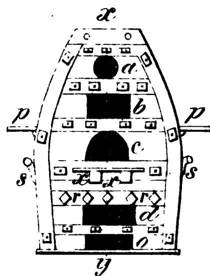
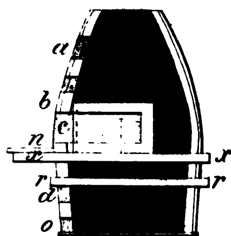


Fig. 16.



Schweiger's Lithogr. Institut in Clausthal.

Fig. 27.

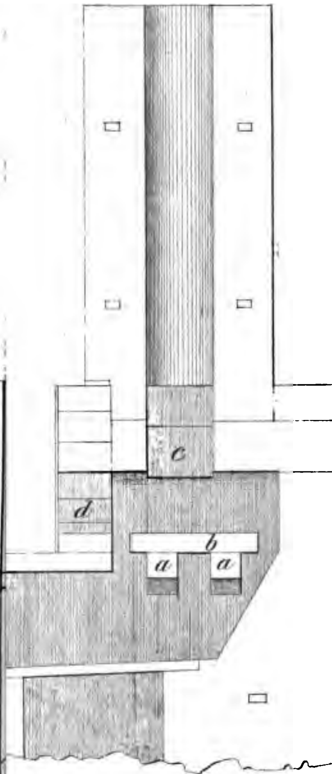


Fig. 29.

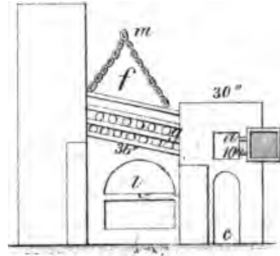


Fig. 30.

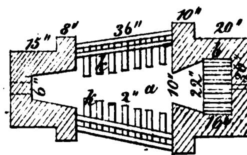


Fig. 31.

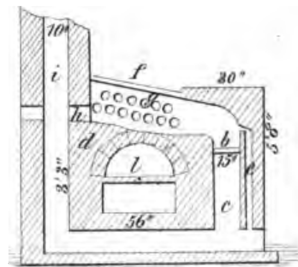


Fig. 24.

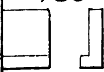


Fig. 26.

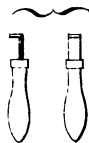
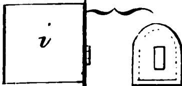


Fig. 25.



Schweiger's Lithogr. Institut in [illegible]

Taf. III. (Fig. 32–62.)

Fig. 54.



Fig. 52.



Fig. 60.

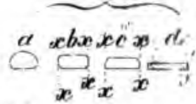


Fig. 57.

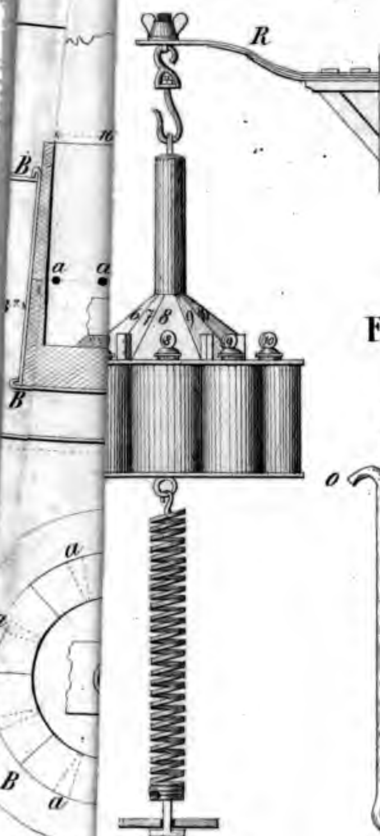


Fig. 62.

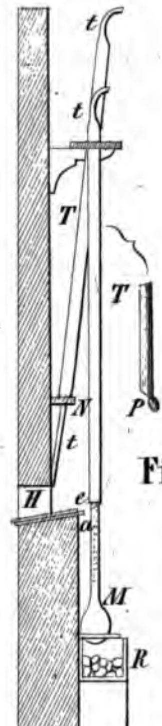


Fig. 59.



Fig. 61.

